

UB Braunschweig

84



2246-323-0

**Wolfgang
Schneider**

* * *

**Pharmazeutisch
Historische
Bücherei**

412 b





LEHRBUCH
DER
CHEMISCHEN TECHNOLOGIE,
ZUM
UNTERRICHT UND SELBSTSTUDIUM.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

P a p i e r
aus der Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

1173-523.5

LEHRBUCH

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE,

ZUM

UNTERRICHT UND SELBSTSTUDIUM

VON

Dr. FRIEDRICH KNAPP,
Professor der angewandten Chemie am Polytechnicum zu Braunschweig.

D R I T T E

UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE.

IN DREI BÄNDEN.

ERSTER BAND.

ZWEITE ABTHEILUNG.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.



BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1866.

Die Herausgabe einer Uebersetzung in französischer und englischer Sprache,
sowie in anderen modernen Sprachen wird vorbehalten.



Vierte Gruppe.

Chemische Industrie.

Vom Schwefel.

Der Schwefel macht einen erheblichen Theil von dem Bestande der Erdrinde aus und zwar in dreierlei Zuständen, als Bestandtheil der schwefelsauren Salze (des Gypses, Anhydrits, Schwerspathes etc.), dann der Schwefelmetalle (der verschiedenen Kiese, Blenden etc.), endlich als gediegener Schwefel. Von dem Schwefel, der in den Gewerbsbetrieben und im praktischen Leben verbraucht wird, macht der gediegen vorkommende den weitaus grössten Betrag aus, ungleich weniger liefern die Schwefelmetalle, die schwefelsauren Salze nur ausnahmsweise etwas und geringe Mengen.

Gediegener Schwefel.

Vorkommen.

Ablagerungen von gediegenem Schwefel finden sich an zahlreichen ^{Die Sol} Orten. Sie dauern zum Theil noch heutzutage fort und stehen in Zusam-^{menh.} menhang mit dem Vulkanismus des Bodens. Wo dieser noch kräftiger fortwirkt, wie in den noch nicht lange erloschenen oder noch thätigen Vulkanen, lässt sich beobachten, wie der Dampf von fertig gebildetem Schwefel aus der Tiefe nach der Oberfläche aufsteigt. Je nachdem die Hitze, die er auf diesem Wege mit sich bringt, Gelegenheit findet, sich anzusammeln oder zu zerstreuen, verdichtet er sich entweder in den porösen Gesteinen als feste Masse, sei es als derbe Einlagerung, sei es in Drusen, sei es in krystallinischen Anflügen; oder er füllt die Zwischenräume als tropfbar flüssiger Schwefel aus; oder er verdichtet sich endlich gar nicht, sondern entweicht als Schwefeldampf, der dann meistens an der Luft zu schwefliger Säure verbrennt.

Wo die vulcanische Thätigkeit schon mehr gesunken ist und nur in schwächerer Nachwirkung auftritt, entströmt der Schwefel nicht mehr dem Boden als Dampf, sondern als Bestandtheil schwefelhaltiger Gase, die sich nach oder während ihres Austritts unter Abscheidung von Schwefel zersetzen; so in den nach dieser Erscheinung soge-

Die Solfataren.

nannten Solfataren (Fumarolen), von denen die italienischen und isländischen die bekanntesten sind. Die Ausströmung aus dem Solfatarenboden tritt in einzelnen Strahlen zu Tage und ist sehr gemischter Natur: sie führt verdichtbare Salze und erdige Theile, namentlich Chlormetalle und Kieselerde; dann zu tropfbaren Flüssigkeiten verdichtbare Dämpfe, darunter viel Wasserdampf mit Salzsäure und schwefliger Säure; endlich unverdichtbare Gase und zwar Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff, Schwefelwasserstoff und Wasserstoff. Je nach der Entfernung von dem Heerde des Vulcanismus walten die einen oder die anderen Bestandtheile vor. Man unterscheidet unter der Einwirkung höherer Temperatur entstandene Fumarolen, mit einem Gehalt von Salzsäure und Kieselerde (Salzsäurefumarolen) von den hier allein in Betracht kommenden Schwefelfumarolen oder eigentlichen Solfataren.

Aus dem Dampfstrom einer solchen Solfatare von Krisuvik auf Island erhielt Bunsen über 82 Vol.-Procente Wasserdampf und gegen 18 Proc. unverdichtbare Gase; letztere bestanden in 100 Volumtheilen aus:

Kohlenoxyd	Stickstoff	Schwefelwasserstoff	Wasserstoff
87,43	1,67	6,60	4,30

In 24 Stunden entströmen dieser Solfatare 223 Kilogr. Schwefelwasserstoff und 12 Kilogr. Wasserstoff. In den übrigen untersuchten Ausströmungen beträgt der Schwefelwasserstoffgehalt unter 1 Proc. und steigt auf 15 Proc., der Wasserstoffgehalt auf 4 Proc. und 25 Proc. Ein Gemenge von Schwefelwasserstoff mit viel Luft ist sehr entzündlich; die Berührung mit einem glühenden Körper (Zunder, Cigarre, Laven) reicht hin, die Entzündung auf eine Strecke als sichtbaren hellen Rauch (abgeschiednen Schwefel) auszubreiten; es entsteht, je nach der Intensität der Verbrennung bald nur Schwefel und Wasser ($\text{SH} + \text{O} = \text{S} + \text{HO}$), bald auch schweflige Säure ($\text{SH} + 3\text{O} = \text{SO}_2 + \text{HO}$). Schwefelwasserstoff und schweflige Säure können nicht nebeneinander bestehen, aber in den Solfataren entsteigen sie dem Boden oft dicht neben einander und zersetzen sich dann; 1 Vol. schweflige Säure mit 2 Vol. Schwefelwasserstoff feucht gemengt, verdichten sich zu einer gelben Substanz, (wohl $\text{SO}_2 + 2\text{SH} = 2\text{HO} + 3\text{S}$). Alle diese Reactionen führen, wie man sieht, zum Absatz von Schwefel, der sich dann auf diesem Wege gebildet vielfach vorfindet. Neben dem in Italien und Island vorkommenden scheint noch der Schwefel der neuseeländischen Vulcane, den man schon einmal angefangen hat zu verschiffen, sowie der zu Kalnicka bei Altsohl in Ungarn hierher zu gehören. Im Ganzen liefert diese Quelle der Solfataren nur unbedeutende Mengen Schwefel in den Handel. Darunter kommt eine orangefarbene Varietät vor, welche arsenik- und selenhaltig ist (11,16 Arsenik, 0,26 Selen und 87,60 Schwefel in 100 Thln. Phipson).

Vorkommen
im Tertiär-
gebirge.

Die wesentlichste und Hauptfundgrube von gediegenem Schwefel sind die Lager, welche einer längst abgeschlossenen Bildung und zwar der über der Kreide liegenden unteren Tertiärgruppe angehören. Ein

Zusammenhang zwischen diesem Vorkommen und der vulcanischer Thätigkeit scheint auch da, wo beide einer Gegend gemeinschaftlich sind wie in Sicilien, nicht zu bestehen; andere hierhergehörige Fundorte sind weit von jedem Vulcanismus entfernt, so die bei Krakau. Tertiärer Schwefel findet sich ausser an den genannten Orten noch in der Romagna, in Croatien, in Schlesien und Polen, in Spanien Mesopotanien, Aegypten. Tunis, China und Japan*).

In der Gegend von Krakau an der oberen Weichsel, welcher auch Bei Krakau. die Salzwerke von Wielicka angehören, wird seit 500 Jahren schon bei Swoscowize und Luszina (auch wohl bei Wrzosowice) ein 243 Fuss mächtiges Lager von grauem Thonmergel mit Schwefel bebaut. Dieses Lager bildet einen vom Steinsalzgebirge eingeschlossenen Keil und besteht aus abwechselnden Flötzen von blossen Mergel mit Flötzen von schwefelhaltigem Mergel oder Gyps in folgender Ordnung:

	Fuss
Grauer Mergel	117
Erstes Schwefellager, in sich wieder geschichtet . . .	1 bis 5
Grauer Mergel	12
Zweites Schwefellager, in sich wieder geschichtet . . .	7 bis 9
Grauer Mergel	12
Drittes Schwefellager	2
Grauer Mergel	12
Viertes Schwefellager	2
Grauer Mergel	12
Fünftes Schwefellager	2
Weitere keinen Schwefel mehr enthaltende Schichten	?

Es sind mithin fünf schwefelführende Flötze vorhanden von einer Gesamtmächtigkeit von 14 bis 20 Fuss; das oberste enthält den Schwefel in Körnern wie Hanfsamen, die tiefern in Brocken von 1 bis 4 Zoll von grosser Reinheit, so dass eine Probe nur 0,2 Proc. thonigen Rückstand beim Erhitzen hinterliess. — Im Jahre 1862 erzeugten die Gruben 16000 bis 18000 Ctr. Rohschwefel der meist an die böhmischen Sodafabriken abgeht.

Zu Radoboj bei Krapina in Croatien kommen derbe leberbraune In Croatien. schwefelführende Schichten einer mürben thonigen Masse mit losen Gypskristallen von 1,5 und 1 Fuss Mächtigkeit vor. Der Schwefel findet sich

*) Zu Budös in Siebenbürgen findet sich eine in Putzen und Nieren vorkommende schwefelhaltige Erde, von der nicht näher bestimmt ist, ob sie ebenfalls den Tertiärgeländen angehört. Drei Proben davon bestanden nach J. A. Brem in 100 Theilen aus:

Organischer Substanz und Wasser.	Erdige Stoffe (Kiesel-, Thon-, Kalkerde, Schwefelsäure.	Schwefel.
8,25	44,69	47,01
6,62	32,39	61,00
3,07	30,98	63,96

Schürfversuche bezüglich der Bauwürdigkeit waren ohne Erfolg.

darin in Gestalt von gelbbraunen Nieren von ein Loth bis mehrere Pfunde schwer, aus ziemlich reinem Schwefel, die nach v. Leithner nur 2 bis 5 Procent fremde Gemengtheile enthalten. Man bringt zunächst die schwefelhaltige Masse durch Handscheidung und nasse Aufbereitung auf einen Gehalt von 30 bis 70 Proc. und unterwirft ihn der Reinigung in Sublimations- und Destilliröfen.

Im Jahre 1858 erzeugte man zu Radoboj 1770 Zolcentner Läuterschwefel.

In Spanien.

In Spanien finden sich an mehreren Orten Schwefelwerke. Die bedeutendsten im Nordwesten, 12 Meilen von Teruel (Aragon) am Flusse Eva, horizontale Lager mit versteinierungsführenden Kalkstein bildend. Aehnlich sind die Lager im Südsüdwest bei Lorca (Murcia), wo man den Schwefel in 14 Werken mit dem theuren Holze der Balearen (1 Ctr. = $\frac{2}{3}$ R.) ausschmilzt. In der Provinz Alicante (Valencia) im Südwesten ist ein saiger einfallender Gang von gediegenem Schwefel mit bleigrauem Letten als Saalband (worin zahlreiche, wasserhelle rundum ausgebildete Quarzkrystalle eingebettet vorkommen) in Angriff genommen. Man saigert den Schwefel dort in derselben Art aus wie in Sicilien (s. u.). Aehnlich ist endlich, namentlich in Bezug der begleitenden Quarzkrystalle, das ebenfalls mit Bergbau in Angriff genommene Lager bei Arcos (Andalusien) auf der Südspitze Spaniens (H. Sewell).

In der Romagna.

Die Schwefellager der sogenannten Romagna werden von einer in Bologna gegründeten Gesellschaft ausgebeutet, welche acht Districte besitzt, von denen fünf in der Provinz Forli (der eigentlichen Romagna) und drei in den Provinzen Urbino und Pesaro, sämmtlich im Nordosten des Kirchenstaates, liegen. Die Lager, einer aus Gyps, Kalkstein und Mergel bestehenden Formation angehörig, sind 1 bis 9 Meter mächtig und auf eine beträchtliche Längenausdehnung (etwa 30 Kilometer) bekannt, das Gestein soll durchschnittlich etwa 15 Proc. Schwefel liefern, der zu Rimini raffinirt wird.

In Sicilien.

Wie die tertiären Gebilde überhaupt den meisten Schwefel liefern, so sind unter diesen wieder die *sicilianischen**) weitaus die reichsten und ergiebigsten. Die schwefelführende Formation erstreckt sich in ungeheurer Ausdehnung fast über die ganze Breite der Insel in beinahe 3 Längegraden, vom Aetna durch die Provinz Catania im Osten, durch die mehr südlich gelegenen Provinzen Caltanissetta und Girgenti (die ergiebigsten von allen) bis in die Provinzen von Trapani im äussersten Westen und Palermo im Nordwesten. Diese ausgedehnte Formation, die auch Steinsalz führt, besteht aus Kalkstein-, Mergel- und Gypslagern, in welchen der Schwefel (zuweilen mit Stinkstein und Bitumen) als unregelmässiger Gemengtheil enthalten ist. Vorherrschend und am reichsten sind die Kalklager; sie führen den Schwefel bald gleichförmiger, zuweilen in Gestalt von kleinen parallelen Adern, bald unregelmässiger als in

*) Diese Lager werden von einigen zur Kreideformation gerechnet.

die Gesteinsmasse eingedrungenen Gemengtheil, in der Regel derb, nur In Sicilien.
 ausnahmsweise in Krystallen. Weniger reich sind die Mergelschichten, die den Schwefel in kugelförmigen Massen, noch ärmer die Gypsschichten, die ihn in derselben Art wie die Kalklager führen. Die Mächtigkeit dieser so gut wie unerschöpflichen Schwefellager wird auf 3 bis 30 Meter angegeben. Gegen 200 verschiedene Gruben beuten sie aus, die auf eine Teufe von 50 bis 150 Meter niedergehen. Sie beschäftigen zusammen 15000 bis 20000 Arbeiter und liefern etwa $\frac{9}{10}$ von allem Schwefel des Handels.

Der Betrieb der Gruben ist bei der Unerschöpflichkeit der Vorräthe im Boden und der Indolenz der Bewohner sehr roh und kaum besser als Raubbau. Er besteht aus dem Abteufen von geneigten zur Förderung mit Stufen versehenen Strecken und unregelmässigem Pfeilerbau. Je nach der Festigkeit und Tragkraft des Gesteins baut man Kammern von 8 bis 15 Meter Weite und der doppelten Höhe ab (die Pfeiler von 3 bis 4 Meter Dicke werden verloren gegeben) und lässt das schwefelhaltige Gestein durch Knaben in Körben aus den Gruben schaffen. Wo und sobald sich das Wasser in den Gruben nicht mehr mittelst der einfachsten Schöpfwerke von der Hand bewältigen lässt, giebt man den Bau auf. Stollen zur Lösung der Wasser hat man erst neuerdings angefangen anzulegen.

Schon die grosse in die Augen fallende Unregelmässigkeit der Art wie der Schwefel in dem Muttergestein eingebettet liegt, lässt auf einen sehr ungleichen Gehalt des geförderten Materials schliessen, der in der That in allen möglichen Abstufungen auftritt. Die sehr günstigen Lagerungsverhältnisse, wie sie die Oertlichkeit im Allgemeinen bietet, erlaubt noch ein Gestein zu verarbeiten mit 6 Proc. Ausbeute; bei besserem Material bewegt sich diese um 15 bis 20 Proc., bei dem allerbesten ist sie auf 25 Proc. im Durchschnitt anzuschlagen. An wenigen Punkten steigt der Gehalt auf 70 Proc. Soweit gilt dies für Gesteine, die in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit brechen. Zuweilen hat aber durch Auswaschung von staubförmigem Schwefel (*talamone*) eine Anreicherung stattgefunden, die dann vereinzelte secundäre Ablagerungen mit 80 Proc. Schwefel bildet.

Ausbringen des Schwefels aus den schwefelhaltigen Gesteinen.

So wie der bergmännische Betrieb auf Schwefel in Sicilien sehr In Sicilien.
 roh, so ist auch die Abscheidung des Schwefels aus den Gesteinen noch unvollkommen und mit viel Verlust verbunden. Es hängt dies aufs Engste mit den wirthschaftlichen Zuständen des Landes zusammen, so namentlich mit dem grossen Mangel an Kapital, an Brennstoff, sowie an Strassen und sonstigen Verkehrsmitteln, um Brennstoff von aussen nach den Gruben und die Erzeugnisse der letzteren nach den Häfen zu schaf-

fen. Die Ueberschwenglichkeit des Vorkommens d. h. die sehr billigen Gesteungskosten des geförderten Rohmaterials, haben das Uebrige gethan, um Verbesserungen hemmend entgegenzutreten.

In Meilern.

Die Abscheidung des Schwefels aus dem Förderungsmaterial kann nur durch Hitze geschehen, und diese Hitze wird in Sicilien herkömmlicher Weise aus den angeführten Gründen durch Verbrennen von dem Schwefel selber erzeugt, in der Weise, dass man einen Theil als Brennstoff opfert, um den Rest damit auszuschmelzen. Am vollständigsten würde die Abscheidung durch Sublimation erfolgen, indem die Gesteine keinen anderen Körper enthalten, der ebenso wie der Schwefel verflüchtigt und in fester oder flüssiger Form wieder niedergeschlagen werden kann. Aber die Sublimation erfordert gerade am meisten Wärme, nämlich die dem Siedepunkt des Schwefels von 420°C . entsprechende, sammt derjenigen, die der Schwefeldampf als latente Wärme bindet. Ferner sind die Sublimationsgefässe, weil sie geschlossen sein müssen, nur von aussen heizbar. Dazu ist die von verbrennendem Schwefel entwickelte Wärme*) nicht ausreichend. Man nimmt daher seine Zuflucht zu dem einfacheren Weg, die Gesteine bis zum Schmelzpunkt des Schwefels (111°C .) oder etwas darüber zu erhitzen, so dass der Schwefel als tropfbare Flüssigkeit aus dem Material abtropft und sich sammelt, man scheidet ihn durch „Saigerung“. Dazu reicht die Hitze des brennenden Schwefels vollkommen und reichlich aus, aber es sind mit diesem Weg der Abscheidung entschiedene Nachtheile verbunden. Der Sublimation gegenüber erhellt zunächst, dass man den Schwefel zwar als Gas, aber nicht als Flüssigkeit vollständig abscheiden kann, weil das Gestein stets einen Theil des flüssigen Schwefels durch Einsaugung zurückhält, den man verloren geben muss. Dazu kommt, dass der Schwefel bei einem und zwar nicht sehr grossen Uebermass von Wärme (schon von 150°C . an) durch den Uebergang in amorphen Schwefel dick und zähflüssig wird und gar nicht mehr abläuft. Es lässt sich daher schon im Voraus sagen, dass das Aussaigern in der gleich zu beschreibenden Art insofern keine befriedigende Ausbeute liefern kann, als ein Theil des Schwefels verbrennt, ein anderer in dem Gestein zurückbleibt. Der verbrannte Theil des Schwefels verbreitet sich als schweflige Säure in der Luft, welche den Gewächsen und landwirthschaftlichen Erzeugnissen der Umgegend sehr schädlich ist. Dieser Uebelstand ist so gross, dass man im Sommer die Arbeit lieber ganz unterbricht und die Arbeitszeit auf 7, auf 6, ja sogar auf 3 Monate im Jahr einschränkt.

Bei dem Aussaigern des Schwefels kommt es, wie schon erwähnt, vor allem darauf an, das zu bearbeitende Gestein möglichst gleichförmig und durch seine ganze Masse auf den erforderlichen Hitzegrad zu bringen, aber auch diesen Hitzegrad nicht wesentlich zu übersteigen, d. h. die Temperatur stets über 111° , aber nie auf 150°C . kommen zu lassen. Zu

*) Die Verbrennungswärme des Schwefels ist nur 2221 bis 2226 W. E.

gleicher Zeit suchte man, den Zuständen der Gegend entsprechend, die- In Meilern. sen Zweck durch die einfachsten Hülfsmittel zu erreichen, die überall und an jedem Ort, wo man den Schwefel gräbt, ohne Weiteres zur Hand sind. Aus diesen Gründen betrieb man das Aussaigern der schwefelhaltigen Gesteine von jeher in einer Art von Meilern, welche in Errichtung, in Gang und Leitung der Arbeit vieles mit den Holzkohlen- oder Koke-Meilern gemein haben.

Die von älteren Zeiten her üblichen Meiler, „*calcara*“ oder „*calcarella*“ genannt, waren von geringem Umfang, zu etwa 2 bis 4 Tonnen Material, nur unten von einer Mauer umgeben, oben offen und unbedeckt. Man pflegte sie nach dem Anzünden ohne weitere Leitung sich selbst zu überlassen. In Folge davon verlief das Aussaigern zwar rasch, verursachte aber einen übermässigen Abbrand, 50 bis 70 Proc. des mit allen Förderungskosten behafteten Schwefels, unter entsprechend drückenden Gesteinskosten des gewonnenen Erzeugnisses.

Es war daher eine höchst werthvolle Verbesserung, als man im Anfang der funfziger Jahre die nunmehr gebräuchlichen grossen Meiler, die sogenannten „*calcaroni*“ zu 400 bis 800 Tonnen oder von 100 bis 1000 C. M. einführte. Damit sanken die Gesteinskosten, der Verlust durch Abbrand und die Masse der in die Umgebung verbreiteten Dämpfe mit ihren Nachtheilen auf ein ungleich erträglicheres Mass, so dass auch ärmere Gesteine, die früher die Kosten nicht trugen, in die Reihe der saigerwürdigen eintraten. Der Umfang der Meiler, namentlich die Höhe, richtet sich zumeist nach der Beschaffenheit des zu bearbeitenden Gesteins, deren gehörige Berücksichtigung daher zu den vornehmsten Gesichtspunkten des Betriebes gehört. Wie dies auf der Hand liegt, hängt der Gang, also auch der Erfolg der Arbeit, wesentlich von den Zwischenräumen ab, die das aufgeschichtete Material bildet, d. h. davon ab, dass diese Zwischenräume der Circulation der zur Unterhaltung der Verbrennung erforderlichen Luft, dem Abzug der entstehenden schwefligen Säure und der verbrauchten Luft, endlich dem Abfliessen des geschmolzenen Schwefels kein zu grosses Hinderniss entgegensetzen. Die Zwischenräume müssen also von Anfang an nicht zu eng, sie müssen möglichst gleichförmig durch den Meiler vertheilt sein und sich in diesem Zustand auch während der Dauer der Arbeit erhalten, ganz wie bei den Holz- und Holzkohlenmeilern. Am besten eignet sich daher zur Erfüllung dieser Bedingungen derbes festes Gestein, am wenigsten mulmiges. Unter den verschiedenen Gesteinen, wie sie der Bergbau liefert, stehen die Blöcke von dichtem Kalkstein, gehörig zerschlagen, oben an, schon weniger gut sind die porösen Kalksteine, die zuviel Schwefel aufgesaugt zurückhalten, noch geringer die Mergel, die thonigen Gesteine und der Gyps. Mulmige und erdige Materialien, Grubenklein u. dergl. lassen gern staubige Theile los, die sich mit dem geschmolzenen Schwefel als Unreinigkeit vermischen, und bieten sonst so viel Schwierigkeiten, dass man sie in der Regel lieber über die Halde stürzt. Ein weiterer Gesichtspunkt ist der Gehalt der

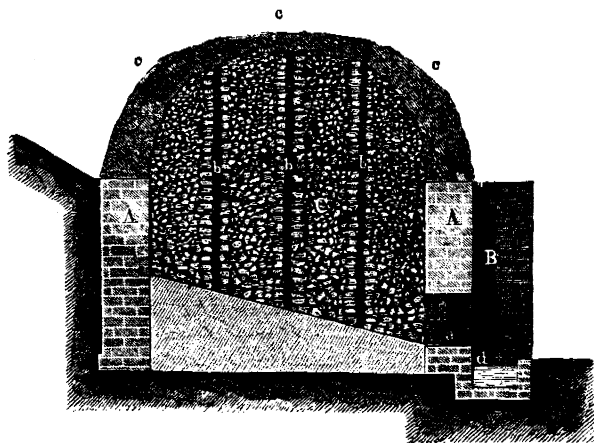
In Meilern.

Gesteine an organischen und bituminösen Bestandtheilen, die im Feuer zersetzt werden und ihre empyreumatischen Producte dem schmelzenden Schwefel beimischen. Ein dritter einflussreicher Punkt in der Beschaffenheit des Gesteins ist sein Wassergehalt. Dieser Wassergehalt, gleichviel ob chemisch gebunden oder hygroskopisch, muss begreiflicher Weise ausgetrieben sein, ehe der Schwefel zum Schmelzen kommen kann. Die dazu nöthige (bei dem Uebergang des Wassers in Dampf bekanntlich sehr grosse) Menge Wärme muss aber, ebenso wie die zur eigentlichen Saigerung dienende, durch Verbrennen von Schwefel entwickelt werden. Dieser Theil des geopferten Schwefels ist reiner Verlust und der Wassergehalt der Gesteine die Ursache einer bedeutenden Steigerung des Abbrandes. Es wäre demnach geboten, das Material möglichst trocken in den Meiler zu bringen, doch nimmt die Sorglosigkeit der Grubenbesitzer keinen Anstoss daran, die Vorräthe unter freiem Himmel aufzubewahren; es ist daher nicht zu verwundern, dass thonige und poröse Gesteine während der nassen Jahreszeit dem Wetter ausgesetzt oft nur die halbe Ausbeute geben und kaum mehr zum Brennen zu bringen sind. Wie sich von selbst versteht, lässt sich das chemisch gebundene Wasser nicht durch Trocknen beseitigen, man muss es mit in Kauf nehmen. Es erklärt sich aber daraus die unter sonst gleichen Voraussetzungen erfahrungsmässig geringere Ausbeute an Schwefel aus Gyps (er „verzehrt den Schwefel“), der 21 Proc. Krystallwasser enthält. Das Wasser als Bestandtheil des Thons ist weit fester gebunden und entwickelt sich erst bei der beginnenden Glühhitze, wird also wohl in der Regel nicht ausgetrieben.

Die reichen S. 5 als *talamone* beschriebenen Schwefelerze werden zweckmässiger auf andere Art als in Meilern ausgebeutet.

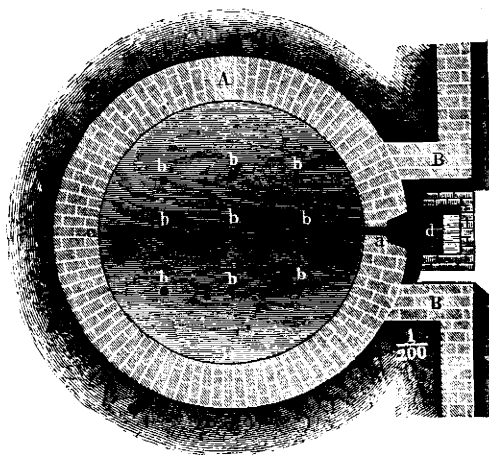
Die nähere Einrichtung der Meiler jetziger Art erhellt aus der Abbildung Fig. 1 und 2. Die runde, in den Abhang des Bodens versenkte

Fig. 1.



Meilerstätte *C* ist mit einer 5 Meter hohen Mauer *A* umgeben, an welche In Meilern. sich der gewöhnlich überdeckte Anbau *B* anschliesst. Die Sohle der

Fig. 2.



Meilerstätte ist aus angefeuchtem und festgestampftem Material („*genese*“) hergestellt, wie dies bei der Saigerung als Rückstand erhalten wird. Die beiden oberen Hälften der Sohle sind gegen die Mittellinie *ea* und diese ist wieder stark gegen *a* geneigt; vermöge dieser doppelten und starken Neigung bildet die Sohle eine Rinne von 2 Meter Gefäll, durch welche der flüssige Schwefel rasch in die Vorkammer *d* abfließt. Zu dem Ende ist bei *a* in der Umfangsmauer ein 15 Centm. breiter und $1\frac{1}{2}$ Meter hoher Spalt angebracht, der jedoch anfangs mit Steinstücken und Gypsmörtel vermauert wird. In dieser so vorgerichteten Meilerstätte schichtet man das zu saigernde Material auf, die grösseren und derberen Stücke zu unterst und so in abnehmender Grösse das kleinste ganz oben auf: in dem über die Umfassungsmauer *A* hervorragenden Theil, der Haube des Meilers, wird dieser abgerundet und mit einer als Decke dienenden Schicht zerbröckelten Saigerrückstand *c, c...* bedeckt. Gewöhnlich spärft man noch senkrechte Feuergassen *b, b, b...* aus, deren Mündungen zum Anzünden dienen und deshalb vorerst ohne Decke bleiben. Bei gutartigem Material werden die Meiler höher, bei sehr zerkleinertem niedriger angelegt.

Das Anzünden des so vorgerichteten Meilers bewerkstelligt man durch Einbringen von in Schwefel getauchtem Stroh oder Reisholz in die Mündung der Zündgassen *b, b*. Nach etwa 12 Stunden hat das Feuer hinreichend um sich gegriffen, so dass man die Zündgassen ebenfalls mit Decke zuschütten kann. Das Feuer schreitet nun allmählich von oben nach unten fort, wobei ganz wie bei den Kohlenmeilern die Durchdringlichkeit der Decke den Eintritt der Luft von aussen und den Austritt

In Meilern. der Verbrennungsproducte von Innen vermittelt. Ganz wie dort ist es auch hier die Decke, mittelst welcher der Arbeiter den Gang des Feuers leitet. Wo es zu stark geht und der Meiler zu heiss wird, sucht er durch Verstärkung der Decke, wo es zurückbleibt, durch Verdünnen der Decke das Gleichgewicht herzustellen. Auch Anfeuchten und Einspritzen von Wasser werden im schlimmen Fall zur Dämpfung des Feuers gebraucht.

Der in den oberen Schichten des Meilers der Verbrennung entgehende Schwefel schmilzt und senkt sich in die nächst tieferen, wo er wieder erstarrt, weil diese noch zu kalt sind; sobald das Feuer auch dahin vorschreitet, in noch tiefere, wo sich dasselbe wiederholt, bis der von oben kommende Schwefel endlich die unteren Schichten soweit erwärmt hat, dass sich der Schwefel in geschmolzenem Zustand am Boden ansammelt. Etwa 4 Wochen nach dem Anfang ist derselbe bis über den Spalt bei *a* gestiegen und man beginnt zum erstenmal abzulassen, indem man eine Oeffnung am höchsten Punkte der Versatzmauer desselben einstösst und diese allmählich tiefer bricht bis unten hin. Das Ausfliessen dauert von da an noch weitere 4 bis 5 Wochen fort, bis der Meiler ausgebrannt ist.

Unregelmässigkeiten im Betrieb der Meiler verursacht die zu weiche und mehligte Beschaffenheit des Materials, dann das Wetter, Regen und Wind, weil die Meiler im Freien stehen. Schlimm geartetes weiches Material jeder Art setzt sich oft während der Arbeit so dicht zusammen, dass Stockungen in der Circulation der Gase und im Abfluss des Schwefels entstehen, Schwefel anfängt zu sublimiren u. dergl. Regen schadet durch unzuträgliche Abkühlung. Der Wind verursacht übertriebenen Abbrand und verzehrt Schwefel, indem von der einen Seite zu viel Luft eintritt, während auf der gegenüberstehenden Seite das Feuer unter dem Andrang der schwefeligen Säure zu ersticken droht.

Aus der gemauerten Grube *d* giesst man den Schwefel mittelst benetzter hölzerner Formen in Brode oder Blöcke (*ballate*) von 1 Ctr. Gewicht, in denen man ihn als Rohschwefel versendet. Bei uns kommen die Blöcke durch den langen Transport gänzlich in Trümmern an.

Die Dauer einer Saigerung richtet sich nach der Grösse der Meiler, nach der Natur des zu saigernden Materials und nach dem Wetter; sie erstreckt sich auf 1 bis 1½ auch 2 Monate und darüber. Man kann also während der Arbeitszeit nicht mehr als 1 bis 3 Saigerungen mit jedem Meiler durchführen.

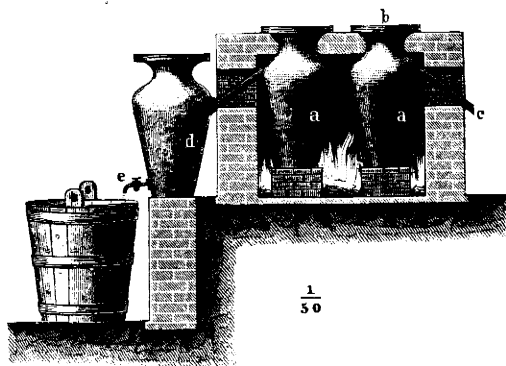
Wie die *calcaroni* ganz den Meilern, so entspricht ein von Gill vorgeschlagener Ofen zum Saigern des Schwefels dem Princip nach dem Schwarzischen Ofen S. 239 d. I. Abth. dieses Bandes. Die Schwierigkeiten der Durchführung des zu Grunde liegenden Gedankens, den Schwefel durch Eintreiben der heissen Verbrennungsgase in das Gestein auszuschmelzen, sind bis jetzt noch nicht überwunden.

Durch Sublimation.

Vorrichtungen zur Abscheidung des Rohschwefels durch Sublimation kommen wenig vor und nur da, wo gewöhnliches Brennmaterial aufzutrei-

ben ist. So an einigen Orten noch die allerälteste Methode der Aus-^{Alte:}scheidung des Schwefels mittelst der Vorrichtung Fig. 3. Zwei Reihen

Fig. 3.

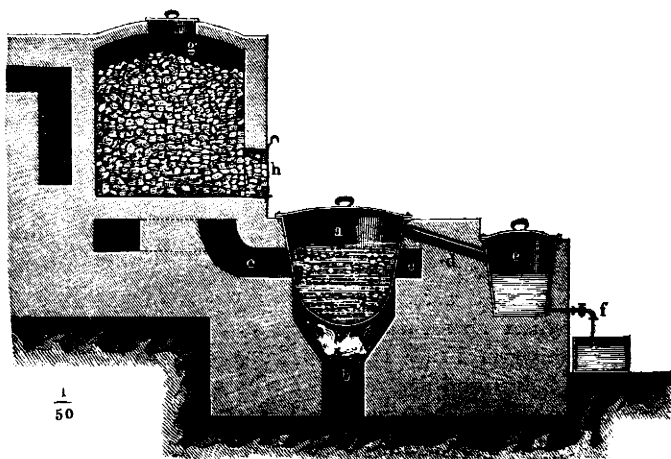


in einen länglichen Ofen aufgestellter Töpfe *a* von feuerfestem Thon werden durch den mit einem Deckel *b* verschliessbaren Hals mit Schwefelgestein gefüllt. Das die Töpfe umgebende Holzfeuer verwandelt den Schwefel in Dampf, der durch die Rohransätze *c, c* in die Vorlagen *d* abzieht und daraus als verdichteter flüs-

siger Schwefel mittelst des Hahnes *e* in die Formen gelassen wird.

Eine ebenfalls nur seltener gebrauchte Einrichtung für Ausscheidung ^{neuere Art.}des Schwefels durch Destillation ist die Fig. 4 abgebildete.

Fig. 4.



Aus einer gemauerten Kammer *g*, welche mittelst des abgehenden Feuers von aussen geheizt wird, füllt man durch den Schieber *h* den vorgewärmten Schwefel in einen mit Deckel verschliessbaren Kessel *a* von Gusseisen, der unmittelbar von dem Feuer in *b* und der Circulation *c* umspült wird. Die entwickelten Schwefeldämpfe streichen durch das Verbindungsrohr *d* und verdichten sich in der Vorlage *e*. Von da zapft man den flüssigen Schwefel durch *f* in einen Kasten oder in die Formen.

Rohschwefel,
sicilianischer.

Der Rohschwefel, wie er in den Handel kommt, ist mehr oder weniger mit Theilen des Gesteins verunreinigt, aus denen er ausgesaigert worden, die $\frac{1}{2}$ bis 3 Proc., selten mehr betragen, und mit Stoffen, die auf seine Farbe Einfluss nehmen, wonach man vorzugsweise die Qualität schätzt. Reiche Erze geben den schönsten, arme Erze braunen und unreinen Schwefel; auch bei zu hoch gesteigerter Hitze fällt er dunkler aus; bituminöses Material giebt gelbgrauen faserigen Schwefel. Man macht drei Hauptsorten nach abnehmender Reinheit der gelben Farbe und des Glanzes; die dritte ist matt und graulich.

Statistik.

Von den 200 Gruben in Sicilien sind zwei die 6- bis 7000 Tonnen, 18 die 3- bis 6000 Tonnen, 30 Gruben die 800- bis 1500 Tonnen, 50 die 300- bis 800 Tonnen Rohschwefel erzeugen; der Rest, d. h. die Hälfte, machen zwischen 100 und 300 Tonnen jährlich. Die Gesammterzeugung von Schwefel in Italien wird gegen 6 Millionen Centner im Werthe von 30 Millionen Francs angeschlagen, wovon etwa 160000 auf die Romagna kommen. Die Ausfuhr betrug zwischen 1853 bis 1855 in runder Zahl 2 Millionen, 1856/57 3 Millionen und 1859 bis 1861 über 3 Millionen Zollcentner. Davon gingen fast 37 Proc. nach England, 30 Proc. nach Frankreich, 11 Proc. nach Amerika und 22 Proc. an die übrigen Länder zusammen.

Ausbringen
aus „talamone“.

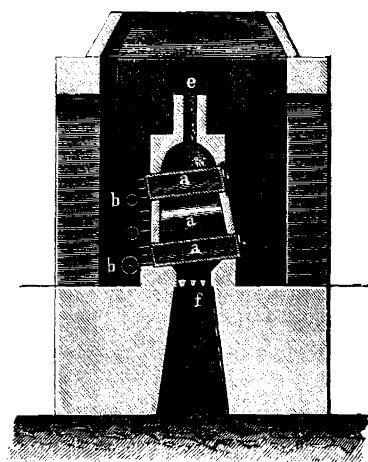
Das S. 5 erwähnte durch Auswaschung von fein zertheiltem Schwefel und Ablagerung entstandene reiche Material (*talamone*), welches nicht als schwefelhaltiges Gestein, sondern als ein unreiner Schwefel zu betrachten ist, pflegt man einfach in grossen eisernen Kesseln auszuschmelzen. Die Beschickung des Kessels aus diesem Material ist reich genug an Schwefel, um ganz in Fluss zu kommen. Sobald man bei mässigem Feuer diesen Punkt erreicht hat, rührt man gut um und hebt die grösseren beigemengten Steinstücke und Brocken die sich am Boden sammeln aus. Man füllt nun den Kessel wieder mit frischem *talamone* auf, wiederholt, wenn auch dieser niedergeschmolzen, das Ausheben der groben Stücke und fährt so fort bis der Kessel so voll ist, dass er keinen weiteren Eintrag des zu bearbeitenden Rohmaterials mehr fasst. Sein Inhalt besteht zuletzt nur aus dem Schwefel und den feineren mulmigen Einmengungen. Um auch diese abzuscheiden, erhält man nun das Ganze längere Zeit bei sehr mässigem Feuer eben im Fluss, bis sich jene Unreinigkeiten abgesetzt haben und der reine Schwefel oben abgeschöpft werden. Die ausgehobenen groben Beimengungen („*scorzona*“) sowie die im Kessel zurückbleibenden feineren („*metale*“) sind natürlich ganz und gar mit Schwefel (etwa $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts und mehr) getränkt und können allenfalls in den Meilern mit zu Gute gemacht werden.

Bei Krakau;
Treiböfen.

In den Gruben von Swoszowice saigert man die geförderten schwefelhaltigen Gesteine nicht in Meilern, sondern wegen der Billigkeit des Brennmaterials und der Arbeit in sogenannten Treiböfen, d. h. in Oefen, worin sich die Gesteine in Röhren befinden, die von aussen mittelst Steinkohle geheizt werden. Der Treibofen Fig. 14 hat 27 gusseiserne Röhren *a, a, a* in drei Reihen übereinander, jede von etwas über 1 Meter Länge und

gegen 0,5 Meter Weite. Sie sind an einem Ende mit einem einfachen Deckel, am entgegengesetzten mit einer Platte geschlossen, worin sich drei

Fig. 14.



Abzugsröhren für den Schwefel befinden. Es ist zwar eigentlich nur eine einzige nothwendig, aber weil man die Destillirröhren um einer gleichmässigen Abnutzung durch das Feuer willen mehrmal wendet, so sind drei vorgesehen, von denen immer nur die abwärts gerichtete im Gebrauch, die anderen geschlossen sind. Sämmtliche Röhren *a* einer Reihe münden mittelst dieser kleinen Abzugsröhren in eine gemeinschaftliche Vorlage *b, b*, ein wagerechtes weites Rohr, welches nach einer Verdichtungskammer führt. Die heissen Gase der Feuerung *f* ziehen durch die (drei) Kamine *e* ab. Die untere dem Feuer zunächst gelegene Reihe Röhren kann während einer Treibarbeit von 12 Stunden viermal, die mittlere dreimal und die

obere nur zweimal abgetrieben werden. Es werden in einer solchen Arbeit 700 bis 800 Kilogrm. Rohschwefel gewonnen mit einem Aufwand von 800 bis 900 Kilogrm. Steinkohlen. Die Schwefelmergel geben durchschnittlich 11 bis 14 Proc. Schwefel.

Reinigen und Raffiniren des Schwefels.

Für manche Anwendungen sind die erdigen Beimengungen des Rohschwefels unschädlich, um so mehr, als sie ihrem Betrag nach wenig und weder flüchtig noch verbrennlich sind. Dahin gehört z. B. die Erzeugung von Schwefelsäure aus Rohschwefel. Für andere Verwendungen ist die Reinigung und Entfernung jener Beimengungen unumgänglich, so für die Herstellung des Schiesspulvers, für Zünd- und Feuerzeuge, für chemische Zwecke. Eine dritte Gattung von Anwendungen setzt den Schwefel in der Form von Mehl voraus. Die Herstellung von mehlartigem Schwefel auf mechanischem Wege, also auf Maschinen, geht wohl an, wenn der Schwefel zugleich mit anderen Stoffen zu zerkleinern ist, wie mit Kohle beim Schiesspulver. Bei Schwefel für sich ist dagegen die mechanische Zerkleinerung weniger geeignet; man zieht es daher meist vor, die Zerkleinerung mit der Reinigung zu verbinden, d. h. den Schwefel so durch Sublimation zu reinigen, dass er sich gleich als feinertheilter Staub niederschlägt. Als Mittel gegen die Traubenkrankheit und in der Heilkunde muss der Schwefel in diesem Zustand sein.

Das Raffiniren des Schwefels hat also den doppelten Zweck, den Schwefel von erdigen Beimengungen zu befreien und ihm zugleich die im Handel verlangte Form entweder von Stangen oder von Staub, sogenannten Schwefelblüthen oder Schwefelblumen zu geben.

In Marseille.

Der Hauptsitz der Schwefelraffinerie ist Marseille in Frankreich, wo 16 verschiedene Anstalten mit diesem Zweig beschäftigt sind. Von diesem Hauptsitz hat auch die Entwicklung dieses Geschäftes und der dazu dienenden Einrichtungen ihren Ausgang genommen. Von jeher ist der Weg zum Raffiniren die Sublimation gewesen, also die Verflüchtigung des Schwefels, wobei die erdigen Theile zurückbleiben und der Dampf entweder zu flüssigem Schwefel verdichtet wird, den man nachher in Stangen giesst, oder sofort als festen Schwefel in Staubform sich niederschlagen lässt. Es hängt lediglich von der Behandlung ab, ob man das Eine oder das Andere gewinnt; dieselbe Einrichtung dient für beide Zwecke. Diese Einrichtung ist immer aus zwei Haupttheilen zusammengesetzt: aus dem eisernen Gefäss zur Aufnahme, Erhitzung und Verflüchtigung des Rohschwefels und aus einer verhältnissmässigen geräumigen Kammer aus Mauerwerk zur Aufnahme und Verdichtung der Schwefeldämpfe. In der Regel kommt noch ein drittes Glied, nämlich ein besonderer Kessel, hinzu, worin der Rohschwefel unter Ausnutzung der Feuerung des Sublimirgefässes vorgewärmt und in Fluss gebracht wird.

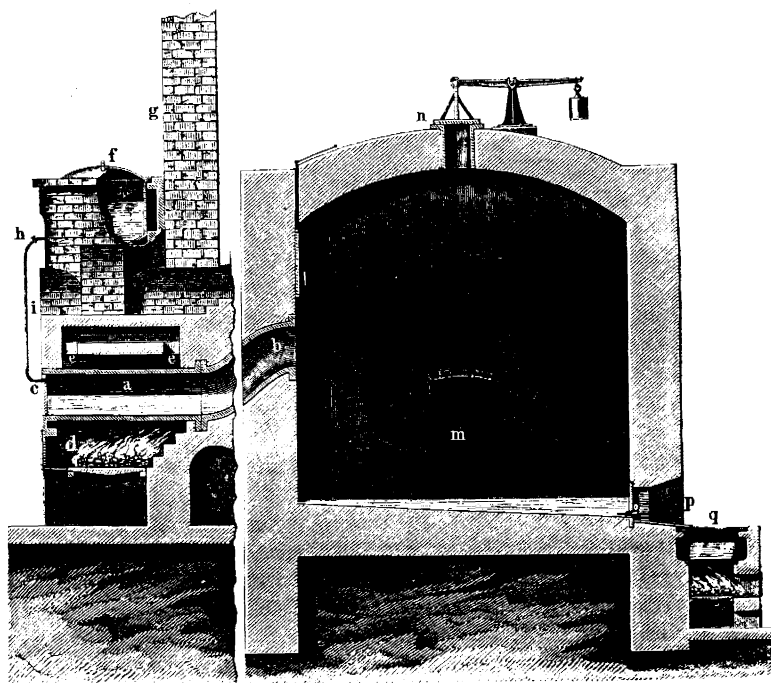
Michel's Apparat.

Der älteste derartige Apparat, von dem alle neuen nur Verbesserungen sind, ist der von Michel. Der schwere gusseiserne Kessel fasste 10 bis 12 Ctr. Rohschwefel und stand durch einen gemauerten gewölbten Fuchs mit der Kammer von etwa 100 Cubikm. Inhalt in Verbindung. Später ersetzte man jenen Fuchs durch einen eisernen Helm mit Verbindungsrohr. Der Michel'sche Apparat lieferte durchschnittlich auf 1 Cubikm. Kammerraum in 24 Stunden 22 bis 23 Kilogr. Stangenschwefel oder $3\frac{1}{2}$ bis $3\frac{3}{4}$ Kilogr. Schwefelblumen. Diese sonst sehr entsprechende Einrichtung war mit erheblichen Uebelständen behaftet: die nicht flüchtigen erdigen Beimengungen, die sich im Laufe der Arbeit im Sublimirgefässe ansammeln, liessen sich aus dem tiefen Bauch des Kessels nur schwierig und mit Mühe und Zeitverlust herauschaffen; ferner konnte der Kessel von der Kammer nicht abgesperrt werden; beim Ausräumen, beim Eintragen frischer Beschickung drang also durch die Arbeitsöffnung Luft ein und verbrannte einen Theil des Schwefels. Man schätzte den Abbrand auf 10 bis 12 Proc., dabei fiel die entstandene schweflige Säure den Arbeitern und der Umgebung zur Last.

In richtiger Erkenntniss jener Mängel führte Feissat d. ä. und Parry-Signoret als erste Verbesserung einen Vorwärmer ein, aus welchem der durch die Abhitze geschmolzene Schwefel zur Speisung des Sublimirkessels abfloss, und versahen den Hals des letzteren mit einer Klappe zum Abschluss. Es blieb noch die unbequeme Kesselform des Sublimirgefässes.

Lamy vertauschte in seinem Apparat Fig. 5, der ihn 1844 den Preis ^{Lamy's Apparat} der Akademie in Paris eintrug, den Kessel mit zwei Cylindern *a* (1,5 M.

Fig. 5.



lang und 0,5 M. weit), die rings von der Flamme der Feuerung *d* umspült, nach aussen mit dem beweglichen Deckel *c* verschlossen, nach innen durch einen doppelt gebogenen Hals *b* mit der Kammer *K* in Verbindung stehen. Die Kammer ist viereckig von 84 Cubikm. Inhalt; *m* die Thür zum Räumen, *n* die Sicherheitsklappe mit Gegengewicht, *op* der Zapfen zum Ablassen des auf dem geneigten Boden sich ansammelnden flüssigen Schwefels in den heizbaren Vorkessel *q*. Die Cylinder werden abwechselnd mit je 300 Kilogr. Rohschwefel aus dem Vorwärmer beschickt und je in 8 Stunden abgetrieben. Man destillirt also in 24 Stunden 1800 Kilogr. Schwefel. An der Einmündungsstelle kann die Verbindung des Halses *b* mit der Kammer durch den Schieber *l* abgesperrt werden. Das von den Sublimationscylindern kommende Feuer zieht durch die Fuchse *ee* nach dem gemeinschaftlichen Vorwärmer *f*, und geht von da um dessen Boden und Seitenwände herum in den Schornstein *g*. Der durch den Deckel des Vorwärmers eingetragene Rohschwefel wird darin eben flüssig und durch ein Verbindungsrohr *hi* in den Cylinder abgelassen. Damit die verunreinigenden erdigen Beimengungen, die sich an

dem Boden ansammeln, nicht in das Abflussrohr gelangen und dieses verstopfen können, lässt man das Rohr *hi* nicht in dem Boden, sondern etwas darüber einmünden, so dass die Rückstände im Vorwärmer zurückbleiben. Sie können zwar aus dem Vorwärmer leicht entfernt werden, aber der ihnen anhängende Schwefel kommt auch nicht zur Sublimation. Ein weiterer Missstand liegt darin, dass die Fugen, zwischen dem Cylinder und den anschliessenden Theilen im Feuer undicht werdend, flüssigen und dampfförmigen Schwefel durchlassen.

Dujardin's
Apparat.

Der Apparat von Dujardin, Fig. 6 und 7, ist eine Verbesserung des Sublimationsgefässes und Vorwärmers in Bezug auf die bezeichneten Missstände. Der Vorwärmer *A* ist mit einer weiten, in der Fläche des Bodens liegenden, mit dem Zapfen *b* verschliessbaren Oeffnung versehen, mit einem Rohr *a* von entsprechender Weite, durch welches der geschmolzene Rohschwefel sammt erdigen Unreinigkeiten in das Sublimationsgefäss *B* abfliesst. Dieses Gefäss ist linsenförmig flach, mit den beiden Ansätzen *d* und *f* aus einem Stück in Eisen gegossen, also an den dem Feuer ausgesetzten Theilen ohne Fugen. Der an dem Ansatz *d* angeschobene Hals *D* bildet die Verbindung mit der Kammer, welche durch die Klappe *e* gesperrt werden kann. Das Feuer auf dem Roste *C* heizt zuerst die obere Fläche des Sublimationsgefässes, dann die untere Fläche und geht von da nach dem Vorwärmer. Während der Sublimation ist diese Klappe geöffnet. Bei der von Zeit zu Zeit nothwendigen Entfernung der Rückstände schliesst man die Klappe, öffnet den Deckel des Halses *f* und räumt die erdigen Stoffe aus der Sublimirretorte, was bei der flachen Form derselben leicht und rasch geht. Die Rückstände werden durch *F* in die Grube *G* gestürzt, wo sie erkalten.

Der Vorwärmer fasst 600 Kilogrm. Rohschwefel, die in das Sublimirgefäss gelassen, in 4 Stunden abdestillirt sind. Man macht also in 24 Stunden 6 Sublimationen, wobei 500 Kilogrm. halbfette Kohlen aufgehen und 3600 Kilogrm. Rohschwefel verarbeitet werden. Nach 5 bis 6 Tagen wird der übergegangene flüssige Schwefel in Stangen gegossen. Zu Schwefelblumen muss die Kammer stets so kühl bleiben, dass der Schwefeldampf sich in fester Form niederschlägt. Es werden daher in diesem Fall nur 400 Kilogrm. Rohschwefel in 24 Stunden destillirt. Bei de Wyndt u. Comp. zu Merxem in Belgien verarbeitete man im Jahr an Rohschwefel 1464065 Kilogrm. zu 463206 Kilogrm. Schwefelblumen und 968122

Kilogrm. Stangen	=	1431328	"
und findet daher ein Abgang statt von 2,23 Proc.	=	32737	Kilogrm.
wovon auf die erdigen Beimengungen kommen			
1,5 Proc.	=	21960	"
mithin als Abbrand sich ergeben 0,75 Proc. oder	=	10777	Kilogrm.

Mit dem Apparat von Dujardin kommt der 1854 in Frankreich patentirte von Clement sehr nahe überein.

Fig. 6.

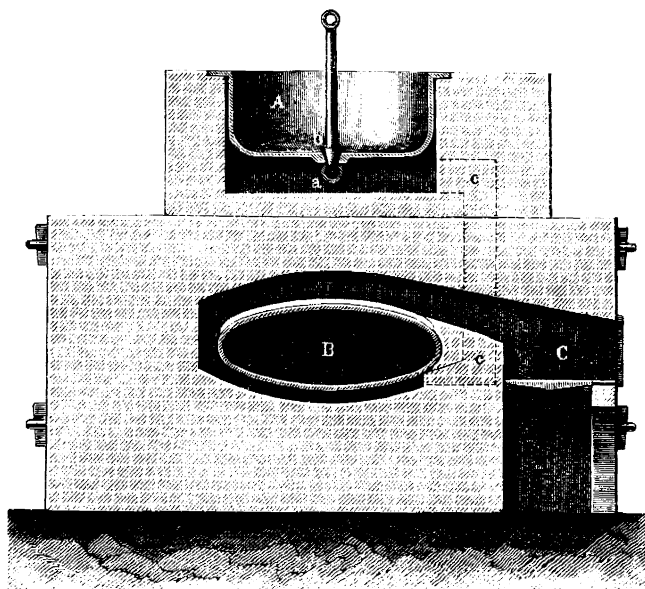
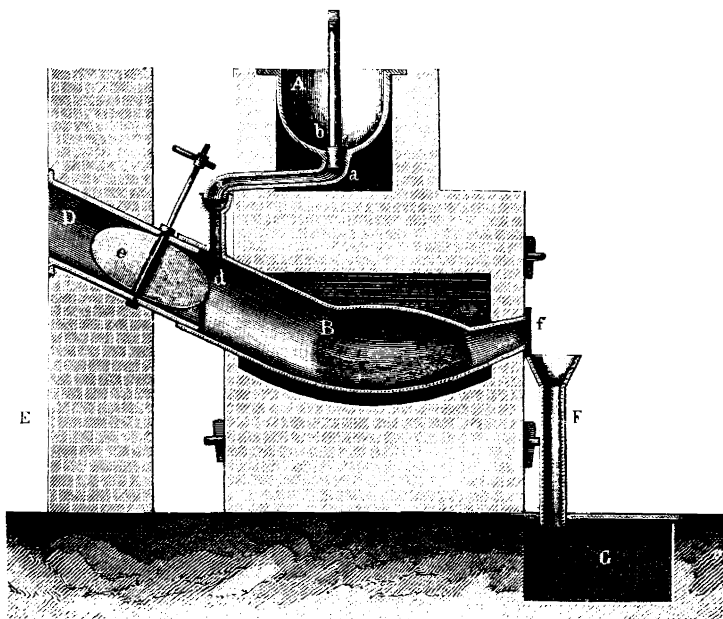


Fig. 7.



In Rado-
boj.

Zu Radoboj, S. 3, wo man den Rohschwefel zu Schwefelblumen als der vortheilhaftesten Form verarbeitet, hat man statt der grossen und kostspieligen Marseiller, einen Apparat Fig. 8, für den kleineren Massstab, der sich als vortheilhaft bewährt hat. Er besteht aus dem eisernen Kessel *A*, zu 60 Kilogramm Rohschwefel, dem Hals *a* mit der Oeffnung *n* für Beschickung und Entleerung, dem weiten Aufsatz *m* von Eisenblech, als Verbindung zwischen Kessel und Kammer *B*. Diese Kammer von 76 Cbkm. Inhalt und die kleineren Abtheilungen *C* hinter den Zwischenwänden *c, c* sind von Holz. Ist der Kessel von den Rückständen der vorhergehenden Operation gereinigt, die frische Beschickung durch *n* eingetragen und alle Fugen dicht verstrichen, so feuert man (bei Braunkohle) mit allmählich steigender Hitze. Nach etwa zwei Stunden öffnet man die Klappen der Vorlage *D*, oder wo man keine Vorlage gebraucht, ein Loch in dem zum Entleeren der Kammer dienenden Schieber, damit die Luft, Feuchtigkeit und schweflige Säure entweichen können. Letztere bildet sich nemlich dadurch, dass der Schwefel anfangs unter gelinder Verpuffung sich entzündet, er erlischt jedoch alsbald wieder. Wenn diese Gase entweichen sind, schliesst man wieder luftdicht und fährt fort zu feuern bis die Beschickung abdestillirt ist, was etwa 14 Stunden dauert. Nach achtstündiger Abkühlung zieht man die Schwefelblumen, die reinen säurefreien aus *B*, die unreinen sauren aus *C*, *C* und *D* mittelst angebrachter Schieber. Die reinen Schwefelblumen werden abgesiebt. Die Beschickung von 60 Kilogramm giebt 38 Kilogramm reine, 4 bis 6 Kilogramm unreine Schwefelblumen (nebst Feuchtigkeit etc.), dann 10 bis 12 Kilogramm Rückstand und 6 Kilogramm Verlust. Man treibt im Winter täglich, im Sommer alle drei Tage eine Beschickung ab, wobei 2½ Ctr. Braunkohlen ausgehen.

In Deutsch-
land.

In deutschen Fabriken, wo man die Rückstände der Raffination noch in den Oefen der Schwefelsäurekammern verwerthen kann, bedient man sich der raumersparenden Vorrichtung von Gusseisen, Fig. 9, zu Stangenschwefel. Der Destillirkessel *A* ist mit dem Verdichtungskessel *B* durch ein Doppelknie *C* von derselben Weite wie die Kessel verbunden. *E* ist die Feuerung mit der Circulation *cc*; *F* mit dem Deckel *d* ist ein Zugang zum Reinigen des Kessels *A*. *D* ist ein zum Einfüllen des Rohschwefels dienender Trichter; seine Spitze ist durch den Spiegel des Rohschwefels in *A* gesperrt und wird durch die Eisenstange *G* offen gehalten. Aus dem Kessel *B* wird der verdichtete Schwefel durch *e* zum Giesesen in den Untersatz *f* abgelassen.

Ob die Raffinirkammern flüssigen Schwefel zu Stangen oder Schwefelblumen liefern, das hängt von der Temperatur derselben und mit der Temperatur von der Raschheit ab, mit der man arbeitet; denn je rascher man arbeitet, um so mehr Schwefeldampf wird in gleicher Zeit in die Kammer gelangen und um so mehr Wärme wird dieser Dampf an die Wände absetzen und umgekehrt. Zu Stangen macht man in Lamy's Apparat täglich sechs Destillationen zu 300 Kilogramm, zu Blumen zwei

Fig. 8.

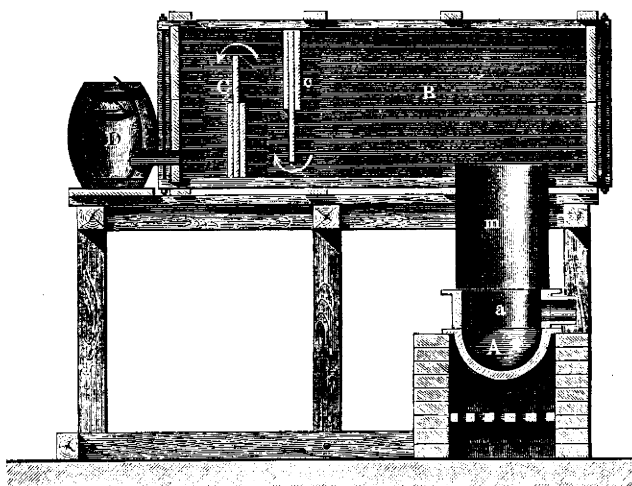
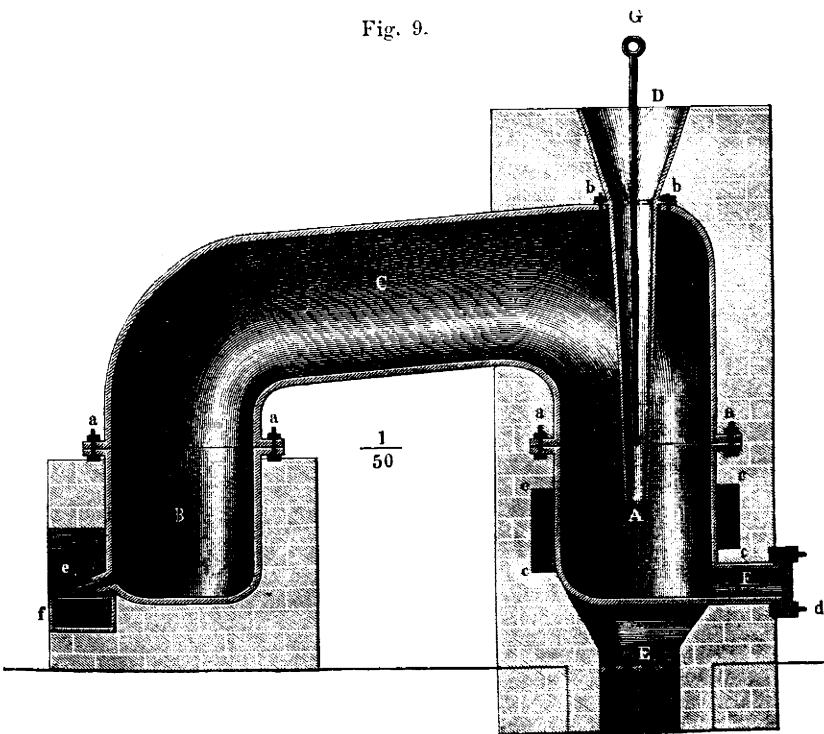


Fig. 9.



Destillationen zu 150 Kilogrmm.; man destillirt im ersten Falle, um die Kammer auf der Temperatur des schmelzenden Schwefels zu erhalten, sechsmal mehr als im letztern.

Formen der
Stangen.

Einem alten Herkommen zufolge pflegt man den durch Destillation erhaltenen flüssigen Schwefel in Stangen, d. h. kurze, dicke, flach- oder vollrunde Stäbe zu giessen. Man bedient sich dazu einfacher Formen von Holz, die vorher ins Wasser getaucht werden. Nach älterer Art haben sie die Form eines nach unten verjüngten mit dem Holzpfropf *c* verschlossenen Rohrs Fig. 10. Ist der eingegossene Schwefel erhärtet, so treibt man die Stange durch Aufstossen des Pfropfens *c* aus. Zur bequemen und rascheren Handhabung hat man gewöhnlich beim Giessen einen drehbar aufgestellten Kübel mit Wasser, Fig. 11, zur Seite, in dessen Abtheilungen man die gefüllten Formen nacheinander einsetzt; sie erkalten darin schneller und der Arbeiter hat die Hände immer frei. — Neuerdings zieht man meist die zusammengesetzte Form, Fig. 12 und 13, vor; sie liefert 24 und zwar

Fig. 10.



Fig. 12.

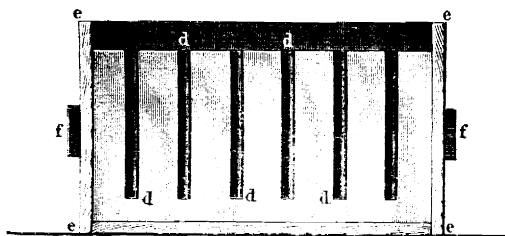


Fig. 11.

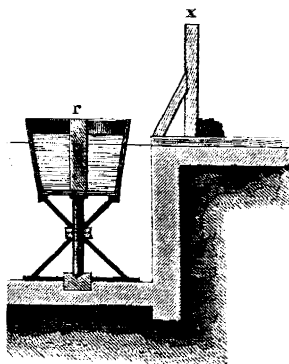
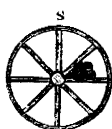
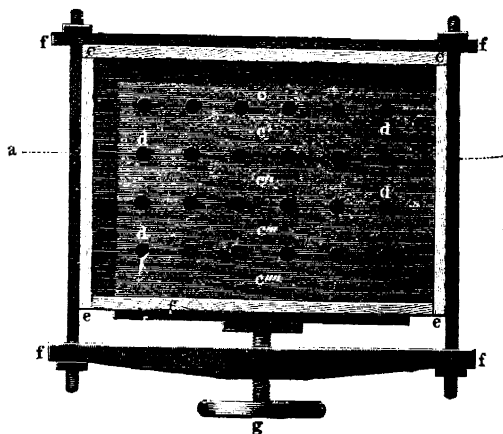


Fig. 13.



gleichdicke Stangen auf einmal und ist aus den Formtheilen *c, c', c''* . . . und aus der viertheiligen Zarge *e, e* zusammengesetzt, welche mittelst der

Schraubzwinde *f, g* beim Guss zusammengehalten werden. Der überstehende Rand der Zarge *e* bildet den Einguss, aus welchem sich sämtliche zweitheilige Formen *d, d . .* füllen. Nach dem Erkalten und Lösen der Form gehen die Stangen von selbst heraus.

Die in den Handel kommenden Arten von Schwefel — der Roh-, der Stangenschwefel und die Schwefelblumen — sind stets Gemenge der verschiedenen Modificationen *) des Schwefels. Der Roh- und Stangenschwefel, weil durch Erkalten von geschmolzenem Schwefel erhalten, sind unmittelbar nach dem Erstarren prismatischer Schwefel, nach einiger Zeit aber, durch molekulare Umsetzung des letzteren, rhomboedrischer Schwefel. Da jedoch diese Umsetzung des prismatischen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefels in den darin löslichen rhomboedrischen Schwefel selbst nach längerer Zeit nicht vollständig erfolgt, so sind jene beiden Schwefelarten krystallinische Gemenge von etwas (3 bis 7 Proc., Deville) unlöslichem mit in Schwefelkohlenstoff löslichem Schwefel.

Die Schwefelblumen erscheinen dem unbewaffneten Auge als ein gleichförmiges gelbes Mehl, unter dem Mikroskop als kleine, ziemlich regelmäßige Kügelchen, selten einzeln, in der Regel zu mehreren nierenartig verwachsen. Sie bestehen aus löslichem amorphen Schwefel mit ziemlich viel unlöslichem, also oktaedrischem, Schwefel (nach Deville in einer Probe 11 Proc., in einer anderen 23 Proc., nach Berthelot in einer frisch bereiteten Probe 28 Proc.).

Aus Kiesen.

Die meisten natürlich vorkommenden Schwefelverbindungen der Schwermetalle geben in der Hitze Schwefel ab; das Doppeltchwefeleisen (FeS_2), der sogenannte Schwefelkies z. B. bei weniger hoher Temperatur soviel, dass Fe_2S_3 bei starker Hitze soviel, dass FeS bleibt.

*) Bekanntlich nimmt der Schwefel unter verschiedenen Umständen verschiedene Zustände an, die sich auf Dimorphismus, Amorphismus und Allotropie zurückführen lassen.

Geschmolzener auf 180°C . erhitzter Schwefel ist dickflüssig, zähe, rubinroth und nach raschem Erkalten amorph.

Der krystallinische Schwefel tritt unter zwei, ganz verschiedenen Krystallsystemen angehörenden, Formen auf. Durch langsames Erkalten von geschmolzenem (nicht überhitztem) Schwefel entstehen Krystalle des zwei- und eingliedrigen oder monoklinometrischen Systems, sogenannter „prismatischer“ Schwefel. Er verwandelt sich alsbald im starren Zustand durch molekulare Umsetzung in Krystalle des ein- und einaxigen Systems, in sogenannten „rhomboedrischen“ Schwefel, den man direct durch Krystallisation von Auflösungen des Schwefels in Schwefelkohlenstoff erhält. Auch die natürlich vorkommenden Schwefelkrystalle sind rhomboedrischer Schwefel.

In Schwefelkohlenstoff sind manche Modificationen auflöslich, andere nicht. Löslich ist der oktaedrische; der prismatische nur, insofern er sich unter dem Einfluss des Schwefelkohlenstoffs in oktaedrischen verwandelt.

Der schwarze und die wahrscheinlich auch existirende blaue Modification des Schwefels sind nur wenig studirt.

Die kiesigen Kupfer- und Bleierze müssen zum Behuf des Ausbringens der nutzbaren Metalle vor dem Schmelzen geröstet werden. Obwohl diese Röstarbeit eine Erhitzung unter Zutritt der Luft ist, so entweicht doch ein Theil des Schwefels unverbrannt und verdichtet sich in den Haufen oder Stadeln, wo er als Nebenproduct gewonnen und gereinigt wird. So in Böhmen, Sachsen, im Salzburgschen, in Steiermark, in Schweden, Irland, zu Agordo im Venetianischen, auch am Unterharze.

Am Harze.

Am letzteren Orte wird der gesammelte ziemlich unreine Rohschwefel in Pfannen 2 bis 3 Stunden im Fluss erhalten bei einer Temperatur, bei welcher der Schwefel eben oberflächlich zu einer Kruste erstarren will. Man lässt ihn nach dieser Zeit, wo sich die Unreinigkeiten gescheiden haben, etwas verkühlen, schäumt ab und giesst den reinen Schwefel vom Bodensatz mittelst Kellen in die Stangenformen. Der vom Bodensatz verunreinigte „Rückstandschwefel“ wird für sich zu 4 bis 5 Ctr. zusammengesmolzen und durch Leinwand geseiht. Das Durchgegangene wird mit dem Rohschwefel geläutert, der Rest auf dem Tuche als „Grauschwefel“ (mit einem Gehalt von 6 Proc. Arsenik) für sich verkauft.

In Vitriolhütten.

Wie hier mit dem Ausbringen der Metalle, so verbindet man an anderen Orten die Gewinnung des Schwefels mit der Darstellung von Eisenvitriol aus Schwefelkiesen. Man scheidet den Schwefel aus den letzteren in Treiböfen, ähnlich wie die S. 12 beschriebenen, selten in Schachtöfen ab. Bei dieser Arbeit hängt der Erfolg sehr wesentlich von der Temperatur, also von der Leitung des Feuers ab. Die Schwefelkiese sind nämlich schon bei einer nicht allzu hohen Glühhitze schmelzbar und es darf zu Anfang die Temperatur niemals so hoch steigen, dass die Kiese zu sintern oder zu schmelzen anfangen. Nachdem einiger Schwefel abdestillirt ist, wird der Rückstand immer strengflüssiger und man kann dann dreister mit dem Feuer vorgehen, soweit dies die Destillationsröhren zulassen. Die nach der Destillation verbleibenden Rückstände, deren Schwefelgehalt wenigstens der Verbindung FeS entspricht, meist aber noch höher ist, lässt man verwitern und verarbeitet sie dann auf Eisenvitriol oder Alaun.

In Löbmen.

Zu Altsattel in Böhmen benutzt man Treiböfen mit 32 Röhren aus Thon in drei Reihen. Jedes Rohr ist hinten 6 Zoll, vorn $1\frac{1}{2}$ Zoll weit und ragt mit diesem Ende 6 Zoll aus dem Ofen; ein Knierohr verbindet dasselbe mit einem eisernen mit Wasser gefüllten Kasten zum Auffangen des Schwefels, „Tropfschwefel“. — Man beschickt die Röhren mit je 10 Pfd. Kies und zwar die beiden unteren Röhren viermal, die obere dreimal in 24 Stunden. Die Beschickung beträgt mithin für diese Zeit 11 bis 12 Ctr., woraus bei einem Aufwand von 40 Cubikf. Braunkohlen 180 Pfd. Rohschwefel oder 15 Proc. erfolgen. — Der Rohschwefel wird in gusseisernen Retorten mit Vorlagen raffinirt, wobei man 92 Proc. Läuterschwefel erhält; die Kiese liefern daher 13 bis 14 Proc. ihres Gewichtes Läuterschwefel.

In Schlesien.

Zu Rosenau in Schlesien destillirt man aus ähnlichen, aber mit 5 Fuss

langen Thonröhren besetzten Treiböfen. Die 15 Röhren des Ofens, mit je 15 Kilogr. Kies beschickt, sind in je drei Stunden abgetrieben. Sie liefern im Tage zu 24 Stunden aus 20 Ctr. Kies 3 Ctr. Rohschwefel. Der Rohschwefel wird aus eisernen Kolben sublimirt, die mit einer Reihe von Thonvorlagen versehen sind; in den ersten Vorlagen sammelt sich flüssiger Schwefel, in den der hinteren Schwefelblumen. Von 18 Ctr. Rohschwefel erfolgen 15 Ctr. geläuterter nebst $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ Ctr. Schwefelblumen monatlich.

Schachtöfen kommen seltener zur Abscheidung des Schwefels aus Kiesen vor, z. B. in Johann-Georgenstadt, im Erzgebirge (Breitenbrunn), im Gouvernement Simbirsk. Sie geben viel weniger Schwefel, oft nur halb soviel, weil mehr Abbrand stattfindet und die Leitung der Temperatur schwieriger ist, verursachen aber weniger Arbeit.

Zuweilen ist mit der mit Schwefelgewinnung verbundenen Röstung der Kiese ein ganz besonderer Vortheil verbunden. Wenn die Kiese nämlich Schwefelkupfer enthalten, so zieht sich dies bei guter Leitung und Gang in der Mitte der Stücke zusammen, während die äusseren Schichten davon ganz frei werden (Kernröstung). Insofern sich der Schwefelkupferkern von der Schale trennen lässt, hat diese Erscheinung eine bedeutende Anreicherung zur Folge. Es kam dieses Kernrösten früher auf den Ovocagruben in Irland (Grafschaft Wicklow) während der Continentsperre vor und besteht noch zu Agordo in den venetianischen Alpen, wo es die Hauptgrundlage des Kupferbetriebs ausmacht.

Vom Stein- und Kochsalz.

Das „Salz“, im Sinne des gewöhnlichen Sprachgebrauchs, ist eine der materiellen Grundlagen des gegenwärtigen Culturlebens und dazu in doppelter Bedeutung berufen. Auf der einen Seite durch die wichtige Rolle, die es im thierischen Leben spielt, dessen naturgesetzlicher Vollzug an die Mitwirkung des Salzes als Nahrungsbestandtheil geknüpft ist, also durch seine physiologische Bedeutung. Auf der anderen Seite als Rohstoff für die Industrie und unerschöpfliche Quelle, aus der sie ihren ungeheuren Bedarf an Alkali vorzugsweise schöpft. Aus dieser ungewöhnlichen Wichtigkeit für das praktische Leben hat sich ein massenhafter Verbrauch an Salz entwickelt, zu welchem die Natur an Häufigkeit der Fundorte wie an Ausdehnung der vorhandenen Vorräthe das wirthschaftliche Gleichgewicht bietet.

Was das Vorkommen des Salzes anbelangt, so tritt es in vier verschiedenen Hauptformen auf, welche von vornherein für seine Bestimmung massgebend sind: als Bestandtheil des Meeres, als Bestandtheil der Salzseen und Salzwüsten, als Steinsalz und, was damit eng zusammenhängt, als Bestandtheil der Salzsoolen. Als Steinsalz bildet es so umfangreiche Massen, dass es als ein wesentliches Glied zu der Reihe der geologischen

Gebilde zählt und auch insofern eine bevorzugte Stellung einnimmt, wie solche keinem anderen Körper aus der Gattung der leichtlöslichen Verbindungen der Alkalimetalle zukommt.

Die Erforschung von dem Vorkommen des Salzes in diesen verschiedenen Formen und dem Zusammenhang derselben, hat sich vielfach um die Streitfrage bewegt: ob das Salz ursprünglich in fester Form aus der Tiefe gehoben und erst nachträglich durch Auflösung in das Meerwasser übergegangen sei; oder ob es vielmehr umgekehrt mit dem Festwerden der Erdrinde anfangs ausschliesslich dem Meere angehört und durch Verdunstung und Eintrocknen einzelner Meerestheile in der festen Form des Steinsalzes zurückgeblieben sei. Die letztere Ansicht ist für die Mehrzahl der Fälle erwiesen, und zwar gerade für die zugänglichsten und am besten untersuchten.

Gewinnung des Salzes aus dem Meerwasser.

Bestand
des Meer-
wassers.

In dem Abschnitt über die Naturgeschichte des Wassers S. 37 ff. in der ersten Abtheilung dieses Bandes ist bereits von dem chemischen Bestande des Meerwassers das Nöthige angegeben. Es geht daraus hervor, dass in diesem Bestande in erster Linie das Chlornatrium, in zweiter Linie die Chlorverbindungen der Bittererde und des Kaliums sowie die Schwefelsäureverbindungen der Bittererde und des Kalkes stehen. In dritter Linie kommt zu den darin enthaltenen sechs (mit Zurechnung des Wassers acht) Elementen noch eine Reihe von in nur sehr geringer Menge oder blossen Spuren nachweisbaren Elementen; es sind folgende vierzehn:

Phosphor, Fluor, Stickstoff, Brom, Kohlenstoff, Silicium, Barium, Strontium, Mangan, Eisen, Kupfer, Blei, Silber und Arsenik, ferner nach den inzwischen bekannt gewordenen Beobachtungen von Forchhammer noch neun weitere:

Jod, Bor, Thonerde, Lithium, Cäsium und Rubidium, Zink, Kobalt, Nickel, so dass im Ganzen 31 verschiedene Elemente den Bestand des Meeres ausmachen.

Was den Gehalt des Meerwassers an wesentlichen Bestandtheilen anbelangt, so ist an dem a. O. ebenfalls gelehrt worden, dass er erheblichen Schwankungen unterliegt. Nach den S. 38, Abth. I d. Bandes mitgetheilten Analysen bewegt sich der Gehalt an festen Bestandtheilen von etwa 29,0 bis 35,6 in tausend Theilen Wasser. Etwas anders stellt sich dies nach Forchhammer's Untersuchungen: von 11 verschiedenen Regionen des atlantischen Meeres ist der geringste Gehalt 28,56, der höchste 36,47 und der mittlere 34,3, alle in offener See; er ist im Allgemeinen in den Aequatorialgegenden (36,2 im Mittel) grösser, als in den Polargegenden (33,5 im Mittel), und wird in den Meeren in der Nähe der Küste schwan-

kender. In der That fand Forchhammer den mittleren Salzgehalt von 1000 Gwth. Meerwasser in

der Nordsee	dem Kattegat und Sund	der Ostsee	dem Mittelländischen Meer	dem Schwarzen Meer	dem Caraibischen Meer
32,80	15,12	4,81	37,50	15,89	36,10.

In den meisten Meeren nimmt der Salzgehalt in der Tiefe etwas zu; umgekehrt im Atlantischen Ocean, wahrscheinlich durch den Einfluss eines Polarstromes.

Von dem festen Bestand des normalen Meerwassers macht das Chlornatrium etwa $\frac{4}{5}$ aus, den Rest in abnehmender Ordnung: Chlormagnesium, schwefelsaure Bittererde, schwefelsaurer Kalk und Chlorkalium. In 1 Kubikmeter Meerwasser sind nemlich enthalten:

Chlornatrium . . .	26 bis 31 Kilogr.	Schwefelsaurer Kalk . . .	$\frac{1}{7}$ bis 6 Kilogr.
Chlormagnesium . .	3 bis 7 „	Chlorkalium	$\frac{1}{100}$ bis 1 „
Schwefels. Magnesia $\frac{1}{2}$ bis 6 „		Feste Bestandtheile überhaupt	40 bis 50 „*)

Das Meer, die am frühesten benutzte Quelle zur Gewinnung des Salzes, dient auch heutzutage noch in bedeutender Ausdehnung zu diesem Zwecke. Die Abscheidung des Salzes geschieht durch Verdunstung an der Luft. Bei der Verdunstung des Seewassers erfolgt die Abscheidung der Salze anfangs einfach nach Massgabe ihrer Löslichkeit. Sobald jedoch das Wasser eine gewisse Concentration erreicht hat, wird die Erscheinung verwickelter, weil auf der einen Seite sich auch die Verwandtschaft der Salze zu einander in der Bildung von Doppelsalzen, auf der anderen Seite der Einfluss der Temperaturwechsel (Abkühlung in der Nacht) geltend macht.

Gang der
Verdunstung.

Usiglio hat den Verlauf dieser Erscheinungen im Einzelnen mit der Beobachtung verfolgt und zur Anschauung gebracht, so wie sie bei der Verdunstung des Wassers von Cette am Mittelmeer (die Analyse s. S. 38, Abth. I d. B.) erfolgen. Die Dichte dieses Wassers im natürlichen Zustande ist $3,5^0$ B.

Mit fortschreitender Verdunstung beginnen die Ausscheidungen bei der Dichte von $7,1^0$ B. und zwar von Eisenoxyd, welche sehr bald zu Ende gehen, und von kohlen-saurem Kalk, welche bis zur Dichte von $16,75^0$ B. fortdauern.

*) Schafhäutl nimmt die Oberfläche der Meere zusammengenommen zu 6173 666 geogr. □Meilen und die mittlere Tiefe nach Humboldt zu 300 Meter an und berechnet daraus eine Wassermasse von 2500000 geogr. Cubikmeilen mit folgendem Salzgehalt:

Chlornatrium	3051 Cubikmeilen
Schwefelsaures Natron	634 „
Kohlensaure Bittererde	442 „
Kohlensaurer Kalk .	109 „

zusammen 4236 Cubikmeilen

oder eine Salzmasse von dem sechsfachen körperlichen Inhalt des Alpengebirges (685 Cubikmeilen).

Gang der
Verdun-
stung.

Bei 16,75° B. beginnt die Abscheidung von wasserhaltigem schwefelsauren Kalk, die bis zu 30,2° B. fort dauert.

Bei 26,25° B., wo das Meerwasser bereits von 1000 Volum auf 95 Volum eingeeengt ist, gesellt sich zu dem schwefelsauren Kalk schwefelsaure Bittererde, Chlornatrium und Chlormagnesium; bei 28,5° B. auch noch Bromnatrium hinzu, aber die Abscheidung dieser vier letzteren Salze ist selbst bis 35° B. nur unvollständig und grosse Mengen bleiben alsdann nebst allem Chlorkalium noch in der Mutterlauge gelöst. Diese beträgt nunmehr nur noch 16 Volum und enthielt in der That in einem Liter

Schwefelsaure Bittererde	Chlor-magnesium	Chlor-natrium	Brom-natrium	Chlor-kalium	Summe der Salze
114,5	195,3	159,8	20,4	33,0	523,0 Grm.

Wenn das Meerwasser die Dichte von 26,25° B. erreicht hat, so ist aus einem Liter abgeschieden:

Eisenoxyd	Kohlensaurer Kalk	Schwefelsaurer Kalk (gewässert)	Zusammen
0,003	0,117	1,466	1,586 Grm.

Wird das Wasser davon getrennt und weiter verdunstet, so scheiden sich bis zur Dichte von 35° B. noch aus:

Schwefelsaurer Kalk	Schwefelsaure Bittererde	Brom-natrium	Chlor-magnesium	Chlor-natrium
0,283	0,624	0,222	0,153	27,107

also zusammen über 28 Grm. eines Salzgemenges, welches ein noch ziemlich unreines Seesalz von 95½ Proc. Chlornatrium vorstellt. Bis zur Dichte von 35° B. gehen die Salzabscheidungen stets in gleicher Ordnung regelmässig vor sich.

Die gebliebene Mutterlauge giebt zwar durch fortgesetzte Verdunstung noch weitere Abscheidung von Salzen, aber der Einfluss des Temperaturwechsels gewinnt nun die Oberhand, in der Nacht krystallisirte Salze lösen sich am Tage wieder theilweise auf u. s. f. Die Natur der Abscheidung lässt sich nicht mehr gut vorausbestimmen. Wenn man jedoch die Flüssigkeit von dem Auskrystallisirten sofort trennt, so gehen die Erscheinungen wieder regelmässiger, und zwar nach Usiglio in folgender Weise vor sich:

Die Mutterlauge von 35° B. giebt anfangs in der Nacht fast reine schwefelsaure Bittererde; am Tage ist diese mit Chlornatrium, auch wohl mit Chlorkalium gemengt.

Die übrig gebliebene Lauge ist weniger dicht, 33° bis 34° B., und giebt eine sehr gemischte Krystallisation von Chlor- und Brommagnesium, Chlornatrium, schwefelsaurer Bittererde und dem Doppelsalz dieser letzteren mit schwefelsaurem Natron (2 SO₃, MgO, KO, 6 HO).

Darauf folgt sowohl bei Tag als bei Nacht ein Doppelsalz aus Chlormagnesium und Chlorkalium (Cl., Mg₂K, 6 HO), zuletzt bei kühler Nacht mit schwefelsaurer Bittererde gemengt.

Die letzte Mutterlauge, deren Dichte wieder auf 38° B. gestiegen ist,

enthält nur noch wenig Chlornatrium und schwefelsaure Bittererde, aber sehr viel Chlormagnesium, welches bei $+ 5^{\circ}$ bis 6° C. herauskrystallisirt.

Soweit die Erfahrungen durch Versuche in kleinerem Massstabe.

Was die Gewinnung des Seesalzes durch Verdunsten des Meerwassers an der Luft im Grossen anlangt, so ist sie sehr von der Jahreszeit und vom Klima abhängig. Sie beginnt mit dem Mai und dauert oft nur bis in den halben Juli (in Stagno z. B.), zuweilen bis in den August, selbst bis in den September (z. B. in Montpellier); sie wird am ausgedehntesten im südlichen Europa und nur spärlich im Norden und Nordwesten betrieben. Ihr Hauptsitz ist Portugal, mit einer jährlichen Erzeugung von 5 Millionen Centner Seesalz, in der Umgegend von St. Ubes, Alcacer do Sal (welche beide allein gegen 400 Salinen zählen) und Setubal, dann Oporto, Aneyro und Figueyras. Von geringerer Ausdehnung ist sie in Spanien, wo sie auf den Küsten beider Meere und den balearischen Inseln betrieben wird, dagegen wieder beträchtlich in Frankreich, wo fünf Departements am Mittelmeer 1 074 000 Ctr., fünf Departements am Atlantischen Meer 2 033 000 Ctr. und vier Departements am Kanal 17 000 Ctr., also alle 14 Departements zusammen über 3 Millionen Centner liefern, wozu noch der Ertrag der corsischen Meersalinen hinzukommt. Oesterreich erzeugt auf seinen sämmtlich am Adriatischen Meer gelegenen Salinen etwa $1\frac{1}{2}$ Millionen Centner Seesalz; sie liegen theils an der dalmatischen Küste, und zwar bei Stagno auf der Halbinsel Sabbioncello, auf den Inseln Arbe und Pago; theils am Busen von Triest bei Pirano und Capo d'Istria, theils endlich gegenüber etwas nördlich von Venedig bei St. Felice im Palude Maggiore. Im nordwestlichen Europa ist die Seesalzgewinnung noch an der englischen und schottischen Küste im Betrieb.

Die künstlichen Vorrichtungen zur Verdunstung des Seewassers bestehen dem herrschenden Gebrauch nach aus einer dreifachen Anordnung von flachen Teichen oder Becken, welche in Portugal „Marinhas“, in Frankreich „marais salants“, in Deutschland „Meersalinen“, oder mit Anspielung auf die den Beeten ähnliche Eintheilung des Ganzen „Salzgärten“ heissen. Man legt die Salzgärten gern an einem Haff oder einer ähnlichen Einbuchtung, aber meist so an, dass sie nicht unmittelbar aus dem Meer, sondern aus einem zwischenliegenden grossen Behälter gespeist werden. In diesem Behälter klärt sich das Meerwasser von den aufgeschwemmten trübenden Theilen; in der vordersten Abtheilung der Verdunstungsbecken schlägt sich der aus Kalksalzen und Eisenoxyd bestehende Schlamm nieder; in der zweiten Abtheilung schreitet die Verdunstung bis zur Sättigung des Seewassers vor; in der hintersten Abtheilung findet die Krystallisation des Salzes statt. In derselben Ordnung werden die Beete der einzelnen Abtheilungen immer seichter, in der hintersten Abtheilung auch kleiner, um die Herausschaffung des Salzes nicht zu sehr zu erschweren. Die Salzgärten sind mit zahlreichen Kanälen zur Zu- und Durchleitung des Wassers, sowie zur Ableitung der Mutterlauge,

Salzgärten
Allgemei-
nes.

Einrich-
tung.

Salzgärten.
Allgemei-
nes.

ferner mit Dämmen versehen, welche die einzelnen Beete scheiden und für die Arbeiter zugänglich machen. Von Wichtigkeit ist, den Beeten eine wasserdichte Auskleidung zu geben. Man schlägt sie zu dem Ende mit Lehm aus. Anfangs wird derselbe leicht aufgeschwemmt, später, oft erst nach 4 bis 7 Jahren, bildet er eine dichte, feste Kruste, die die Behälter überzieht; sie muss zu allen Zeiten sehr schonend behandelt werden, namentlich beim Ausziehen des Salzes. Wenn es die Oertlichkeit erlaubt, legt man die Salzgärten tiefer als den Spiegel des Meeres; in diesem Falle genügt eine einfache Schleuse im Zuleitungskanal, zur Füllung aber ist es unerlässlich, das Ganze mit einer starken Damme gegen das Eindringen der Fluth zu versehen. Kommen die Salzgärten über den Meeresspiegel zu liegen, so sind Schöpf- oder Pumpwerke erforderlich zur Füllung. Zwischen den Abtheilungen sind häufig brunnenartige Vorrathbehälter angebracht. Sie dienen theils zum Ablassen der concentrirten Salzlake bei Regen, theils zur Ausgleichung der gegenseitigen Leistung der verschiedenen Becken.

Wie man sieht, geht die ganze Einrichtung darauf hinaus, das Meerwasser in einer möglichst grossen Oberfläche der Sonne, dem Wind oder der Luft darzubieten. Die Menge des durch Verdunstung zu bewältigenden Wassers ist in der That ungeheuer. So erzeugen z. B. die Meer-salinen von Pirano und Capo d'Istria zusammen jährlich 1,2 Millionen Zollcentner Kochsalz, welche die Verdunstung von 33,1 Millionen Zollcentner oder 1,6 Millionen Cubikmeter Wasser voraussetzen, und man begreift, warum ihre zahlreichen Verdunstungs- und Krystallisationsbecken eine Fläche von über 8 800 000 Q.-Meter bedecken.

In Istrien.

In Istrien giebt man den Salzgärten die Form Fig. 15; sie stellt eine der kleineren Gattung von 9- bis 10 000 Q.-Mtr. Oberfläche dar, in Gestalt eines etwas länglichen Vierecks, rings von einem Umfassungsdamm *a* umgeben. An der Seeseite ist dieser mit einer Schleuse *b* versehen, durch welche das Meerwasser in den als Vorrath- und Klärbehälter dienenden breiten Graben *c* strömt. Aus diesem Graben tritt es bei *f* in eine Doppelordnung von flachen durch die Dämme *d* geschiedene Becken, und zwar zuerst in die grössten *g*, *h* und *i*, dann in die folgenden *k*, *k*, *k* durch den Graben *nn*, dann in die dritter Ordnung *ll* und endlich in die hintersten *mm*. Während dieses Durchgangs von den grösseren in die kleineren Becken, welcher durch die Durchlässe *e*, *e*, *e*... vermittelt wird, geht die Verdunstung vor sich. In den Becken *mm* krystallisirt das Salz aus; die Mutterlake zieht aus diesen Beeten durch den mittleren Graben *o* in die Abtheilung *p* des Hauptgrabens und von da durch die zweite Schleuse des Umfassungsdammes in das Meer. Für den Fall starker Regen, welche das schon eingedunstete Wasser zu sehr verdünnen würden, sind eine Anzahl bedeckter Schächte oder Gruben *s*, *s*, *s*... angebracht, in welche man das Salzwasser bis zur Wiederkehr des trocknen Wetters ablässt.

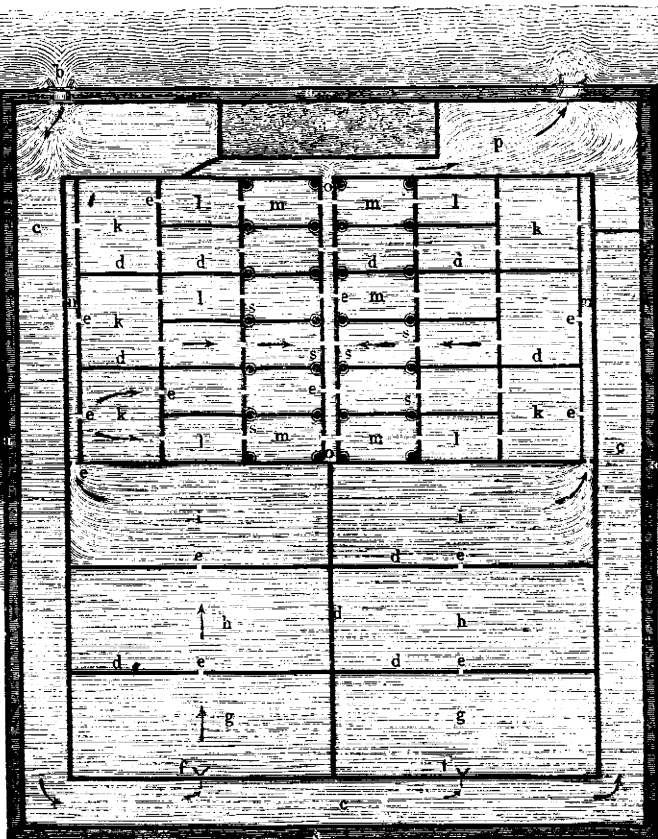
In Gegenden, welche für die natürliche Verdunstung ungünstig gelegen sind, aber billigen Brennstoff besitzen, pflegt man den Betrieb der

Salzgärten mit Salzsiederei zu verbinden; so an einigen Orten Frankreichs und Englands.

Bei den in letzterem Lande sogenannten „Sonnenwerken“ lässt man das Meerwasser in einem den Salzgärten sehr ähnlichen System von

Sonnen-
werke.

Fig. 15.



$\frac{1}{1000}$

Teichen verdunsten, bis es $\frac{5}{6}$ seines anfänglichen Volums verloren hat und somit in eine concentrirte Soole übergegangen ist. Diese Soole sammelt man in Vorrathsbehältern, woraus die Siedepfannen gespeist werden. Das Versieden der Meerwassersoole unterscheidet sich vom Versieden der gewöhnlichen Soole darin, dass man die Beschickung der Pfanne zur Trockne oder nahezu so einkocht. Die Salzmasse wird dann ausgeschlagen und in Trögen über Behältern hingestellt, wo die zerfließlichen Salze (Chlormagnesium u. s. f.) Wasser anziehen und als Mutterlauge (wegen ihres Bittererdegehalts in England „bittern“ genannt) abfließen.

Eine Abweichung von der Verdunstung in Salzgärten sind die in Laverien den nördlichen Departements von Frankreich und an der englischen Küste

üblichen „*Laverien*“. Sie beruhen im Wesentlichen auf der Vermittelung des Ufersandes, welcher mit Seewasser getränkt und der Luft ausgesetzt, eine raschere Verdunstung des Wassers bewirkt, wobei das Salz oberflächlich auswittert. Die obere Schicht des Sandes mit der Auswitterung wird gesammelt und auf Salz weiter verarbeitet. Man benutzt zu diesen Laverien eine Strecke vom Ufer landeinwärts oder höher gelegene Flächen, welche nur bei sehr hohen Fluthen vom Meer erreicht werden. Wo sich solche nicht finden, macht man auch wohl künstliche Aufwürfe im Ufersand. — Durch Zusammenbringen des mit den ausgewitterten Salzen geschwängerten Sandes bei trockenem Wetter und durch mehr oder weniger planmässiges Auslaugen mit Seewasser gewinnt man eine gesättigte oder doch concentrirte Lauge, die dann in Pfannen auf Salz versotten wird.

Versieden
mit Stein-
salz.

Die Gewinnung von Salz aus Seewasser durch unmittelbares Versieden (ohne vorhergegangene theilweise Verdunstung), wie sie früher in England ebenfalls vorkam, ist wohl verlassen, dagegen bedient man sich hier und in Holland mit Vortheil des Seewassers statt gewöhnlichen Wassers zum Auflösen des Steinsalzes, welches durch Umsieden gereinigt werden muss. Mit der Verarbeitung der auf diese Art erhaltenen Soole wird auch das Salz des Seewassers zu Gute gemacht.

Gewinnung
in Russ-
land.

Im südlichen Russland und auf der Halbinsel Krim, wo man ebenfalls Salz aus Seewasser und zwar in Regie gewinnt, benutzt man dazu nicht künstliche Salzgärten, sondern gewisse natürliche Becken, welche die dortigen Flüsse im ursächlichen Zusammenhang mit dem Steppenland, dem sie entströmen, an ihrer Mündung bilden. Vor diesen Flussmündungen findet sich regelmässig ein trockner Damm oder eine Art Barre (*perisipp*) mit einem Durchgang (*gir*) für das Wasser, hinter welcher sich der Fluss zu einem verhältnissmässig flachen, seichten und weiten Becken gestaltet. Diese Becken (*liman*) mit ihren Barren sind eine mit Haff und Nehrung der Ostsee sehr verwandte Bildung. Zur Fluthzeit oder bei anhaltendem Sturm und Wind tritt das Seewasser in die Becken ein. Bei den grösseren Flüssen wird dadurch das Wasser nur unmerklich salzig, bei den mittleren brackisch und bei denen endlich, welche mit Beginn der warmen Jahreszeit einzutrocknen pflegen, füllt sich der Liman ganz mit Seewasser. Mit der Fortdauer der Sommerwitterung trocknet das Salzwasser allmählich und bildet einen Absatz von Salz, der gegen Ende Juli bedeutend genug ist, um das Heraus schaffen des Salzes zu lohnen. Das Salz liegt am Ufer 1 Zoll hoch und weniger, weiterhin 3 bis 4 Zoll, zuletzt 1 Fuss dick. Die Gewinnung, ein einfaches Abheben des Salzes von dem schlammigen Boden mit Schaufeln und Heraus schaffen in Holzmulden an das Land, ist eine sehr beschwerliche und nicht ungefährliche Arbeit. Ersteres wegen der reizenden Wirkung des gesättigten Salzwassers auf die Haut, letzteres wegen des Versinkens der Arbeiter in den tiefen Schlamm, der den Boden des Beckens bildet.

Der chemische Bestand des Seesalzes ergibt sich aus der auf S. 32 Seesalz. und 33 gegebenen Uebersicht einer Reihe verschiedener Analysen. Wie die Zusammenstellung näher ausweist, besteht das Seesalz aus Chlornatrium mit gegen 4 Proc. anderen Salzen, unter denen die schwefelsauren Salze, namentlich des Kalkes, hervortreten, nächst dem das Chlormagnesium. Die beigemengten Salze machen daher bei dem Product der Meersalinen mehr aus, als bei den übrigen Salzgattungen. Aber so wenig chemisch reines Chlornatrium das beste Salz für das praktische Leben ist, so wenig sind die neben demselben im Meersalz vorkommende Verbindungen eine blosser Verunreinigung oder ein blosser Nachtheil. Dies beweist die tägliche Erfahrung: so wird z. B. das portugiesische Salz als von grosser Güte angesehen; in erster Linie das von St. Ubes und Alcacer do Sal, welches vorzugsweise zum Einsalzen des Fleisches und der Fische gesucht wird; in zweiter Linie das Salz von Lissabon, welchem das von Cadix in Spanien gleichgeschätzt wird; in dritter Linie das von Oporto, Aneyro und Figueyras, welches nur nach Brasilien geht. Nicht minder geniesst das in Holland mit Seewasser raffinirte Steinsalz Ruf und man ist der Meinung, dass die Güte der dortigen eingesalzenen Waaren (Häringe und Butter) von diesem Salz herrühre.

Das Salz der adriatischen Salinen soll weniger rein und weiss sein als das portugiesische und französische, letzteres am Mittelmeer wieder reiner ausfallen als an der Westküste.

Das Vorkommen des Salzes in der astrachanisch-kaukasischen Steppe hängt nicht mit dem Meere, sondern wie es scheint mit dem Vorhandensein von Steinsalzlagerstätten zusammen. Wenigstens ist dies bei den dortigen Salzseen der Fall, von denen der Eltonsee der berühmteste und, durch seine Lage als der nächste bei der Wolga, wichtigste ist. Dieser See ist ein durch eine flache Einsenkung des Steppenlandes gebildetes Becken ohne Abfluss, von etwa 7 Meilen Umfang. Eine Anzahl salzhaltiger Bäche speisen das Becken, aber die Verdunstung ist so gross, dass dasselbe stets eine nahezu gesättigte Salzlösung enthält. Sie besteht zumeist aus Chlormagnesium (16,5 Proc.), dann aus Chlornatrium (7,1 Proc.), endlich aus schwefelsaurer Bittererde (1,8 Proc.) und einigen anderen Salzen. Durch die Verdunstung des Wassers scheiden sich an der Oberfläche Salzkrystalle in kleinen Gruppen ab, die allmählich zusammenwachsen und untersinken. So entsteht jährlich eine Salzkruste, die jedoch viel Chlormagnesium enthält und unbrauchbar ist. Mit dem nächsten Frühjahr reinigt der fallende Regen die Salzschicht, sie giebt Chlormagnesium ab, während im Rückstand bei 96 bis 98 Proc. Kochsalz nur 0,13 Proc. davon bleiben. Dieses nunmehr sehr reine Salz setzt sich mehr und mehr zusammen und erhärtet zuletzt zu einer festen dem Steinsalz ähnlichen Masse. Diese Masse ist es, welche man dort gewinnt und in das Innere des europäischen Russlands verfährt. Jedes Jahr trennt eine schwache Ablagerung von schwarzem Schlamm die neue Salzschicht von der vorhergehenden. Salz der russischen Steppen.

	S t. U b e s						St. Mar tin
	Henry	Berthier		K a r s t e n			Henry
Chlornatrium	96,00	75,00	88,40	95,86	92,46	96,50	95,95
Chlormagnesium	0,30	—	—	0,24	0,55	0,32	0,35
Schwefelsaure Magnesia .	0,45	6,90	4,40	0,35	0,66	0,25	0,60
Schwefelsaures Natron .	—	4,37	—	—	—	—	—
Schwefelsaurer Kalk . .	2,35	1,00	1,00	1,30	2,28	0,88	1,90
Krystallwasser	—	10,47	3,20	2,10	3,10	1,95	—
Eingeschlossenes Wasser	—	2,26	3,00	—	—	—	—
Unlösliche Theile	0,90	—	—	0,15	0,95	0,10	1,20
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Anmerk. Wo kein Wasser angegeben ist, wurde das Salz vor der Analyse gegläht.

Steinsalz.

Vorkommen
und Geo-
logie.

Das Steinsalz ist ein häufig wiederkehrendes Glied der Bildungen, welche die Erdrinde zusammensetzen. Es hat sich bis jetzt weder in den jüngsten (Diluvium und Alluvium) Formationen, noch in den ältesten oder primitiven Gesteinen vorgefunden, gehört aber keiner der dazwischenliegenden Formationen ausschliesslich an. Sein Vorkommen ist vielmehr von der Molasse des Tertiärgebirges an, als der jüngsten Lagerstätte (in Wielicka), durch die Kreide (Cordona in Spanien), den Jura (in Algier), die Triasgruppe, namentlich den Keuper und Muschelkalk (die meisten Steinsalzlager Deutschlands, insbesondere an den österreichischen und bayerischen Alpen, zu Jaxtfeld, schwäbisch Hall, Wimpfen etc. in Württemberg, ebenso zu Vie und Dieuze in Frankreich, Chester in England), bis in den Zechstein (Stassfurt), die Kohlenformation (Holston V. S.) und sogar die Grauwacke (Abingdon V. S.), wenn letztere Beobachtung anders richtig steht.

In diesen Formationen bildet das Steinsalz untergeordnete, aber in der Regel immer noch sehr umfangreiche Massen zwischen anders gear- teten Gesteinen eingebettet, sogenannte „Lager“ oder „Stöcke“, meist von beträchtlicher Mächtigkeit. Die Salzstöcke erscheinen zuweilen in ihrer Mächtigkeit gleichförmig, zuweilen ist eine nur unmerkliche verwischte, zuweilen eine höchst deutliche im Farbenwechsel der Masse ausgeprägte Schichtung vorhanden, oder ist endlich die Salzmasse durch

Marennnes				Ly- ming- ton	Schottland		St. Fe- lice	Tra- pani
weiss	gelb	roth	grün		gewöhnl.	Sonntagss.		
Berthier				Henry			Schrötter u. Pohl	
97,20	96,70	96,78	96,27	93,70	93,55	97,50	95,91	96,35
0,40	0,23	0,68	0,27	1,10	2,80	1,15	0,46	0,50
0,50	0,66	0,60	0,80	3,50	1,75	0,45	0,40	0,51
—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,20	1,21	1,09	1,09	1,50	1,50	1,20	0,49	0,45
—	—	—	—	—	—	—	2,58	2,12
—	—	—	—	—	—	—		
0,70	1,20	0,85	1,57	0,20	0,40	0,10	0,16	0,07
100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,40	100,00	100,00

zwischengelagerte Thonschichten in wirkliche Flötze abgelagert. Jederzeit, welches auch die Gliederung des Salzstockes im Innern sein mag, ist der Salzstock mit Thon bedeckt. Bestand der Salzlager.

Ausnahmsweise tritt der Salzstock zu Tage, so zu Cordona, in den siebenbürgischen Karpathen; in der Regel trifft man ihn nur in grösseren oft sehr ansehnlichen Tiefen an.

Wo es vortheilhaft, d. h. wo der Salzstock nicht allzu tief, das Salz nicht allzu unrein ist und sonstige Bedingungen zutreffen, gewinnt man das Salz durch Bergbau. Im anderen Fall durch Auflösen, Auslaugen und Wiedereinseiden.

Neben dem Thon, der auch oft in die Masse des Steinsalzes, obwohl nur in geringen Mengen eintritt, ist der schwefelsaure Kalk als Anhydrit oder Gyps ein beständiger Begleiter des Steinsalzes, ebenso bituminöse und asphaltartige Stoffe. Diese Begleiter des Steinsalzes sind demselben höchst ungleich beigemengt, und geben der Salzmasse sehr ungleiches Ansehen und ungleiche Farbe. Den Hauptbestand derselben macht das Chlornatrium aus; neben den genannten Begleitern mengen sich ihm auch oft, aber in noch unregelmässiger Weise und vorzugsweise in bestimmten Schichten des Salzlagers, diejenigen Salze bei, welche neben dem Chlornatrium im Meerwasser enthalten sind.

Das Steinsalz ist stets eine zusammenhängende krystallinische und so dichte Masse, dass sie meist mit Pulver gesprengt werden muss. Ihr Gefüge ist stets krystallinisch, und spaltet dann meist nach würfeligen Absonderungsflächen, bald grob- bald feinkörniger; aber es tritt auch hier und da stänglich und faserig auf. Beschaffenheit des Steinsalzes.

Theilweise ist das Steinsalz durchsichtig und farblos, namentlich

wo es von dem reinen Chlornatrium wenig verschieden ist; das meiste ist getrübt und gefärbt, grau und roth am häufigsten, auch grün, selten und nur an vereinzelter Stellen schön indigblau. Die grauliche Farbe des Steinsalzes mag in der Regel von einer kleinen Menge beigemischten Thons herkommen; die grüne und rothe ist durch Infusorien verursacht, welche ursprünglich weiss, im Lauf ihrer Entwicklung zuerst grün, dann roth werden (Joly, Marcel de Serres); die blaue Farbe endlich soll das Steinsalz einem Kohlenwasserstoff verdanken. In der Masse des Steinsalzes kommen zuweilen Einschlüsse vor, so von Tropfen Salzlösungen, namentlich auch von Gas. Dieses letztere ist wie es scheint unter Spannung eingeschlossen, wenigstens so weit, dass Stücke des Salzes beim Erwärmen in der Hand durch Sprünge die das sich ausdehnende Gas in dem Krystallgefüge verursacht, ein knisterndes Geräusch von sich geben (Knistersalz).

Das Steinsalz derselben Grube ist aus diesen Gründen niemals gleichförmig; es wird vielmehr stets nach Farbe und sonstiger Beschaffenheit bei der Förderung in mehrere Arten sortirt.

Vorkommen. Zu Cordona in Spanien (Catalonien) tritt ein Fels von Steinsalz, 400
In Cordona. bis 500 Fuss in zwei Massen von etwa einer Meile im Umfang, frei über die Thalsohle des Cordonaro hervor. Das Steinsalz ist geschichtet, theils weiss, theils roth, theils hellblau und wird dort durch regelmässigen Tagebau gewonnen.

In Siebenbürgen. Auch in Siebenbürgen gehen die den Karpathen entlang ziehenden ausgedehnten Salzlager an einer Stelle (zu Szovata und Parayd, Stuhl Udvarhely) in einem etwa eine Meile langen, aber bis jetzt nicht benutzten, Zug zu Tage. Die Hauptorte der Ausbeutung jener Lager und zwar im grossartigem Styl sind Bochnia und vor allen Wieliczka an den nordwestlichen Ausläufern der Karpathen. Diese Grube ist seit dem Jahr der Entdeckung des dortigen Vorkommens (1044) in ununterbrochenem über 800jährigen Betrieb, und hat eine Ausdehnung erreicht, in der Hauptrichtung von Westen nach Osten von 2751 Meter, in der Richtung von Norden nach Süden von 770 Meter, bei einer Tiefe von 258 Meter. In dieser Ausdehnung ist die Grube von einem Labyrinth von Strecken durchzogen, welche zusammen eine Länge von gegen 90 geographischen Meilen ausmachen und durch 11 Schächte mit der Erdoberfläche in Verbindung stehen, wovon 7 zur Förderung dienen. Das Hauptglied des dortigen Steinsalzgebirges (des „Salzkörpers“) ist ein Thonmergel, welcher das Salz bald in Massen, bald in Lagern führt. Nach Massgabe der verschiedenen Beschaffenheit scheidet man die Salzmittel in dreierlei Hauptsorten: In den oberen Lagen kommt eine Gattung in Nestern und Stöcken, von 1 Cubikmeter und weniger bis zu 20000 Cubikmeter und mehr, in Thon und Sandschichten eingebettet vor, das sogenannte „Grünsalz“. Es ist grobkrySTALLINISCH, von grüngrauer Farbe und enthält Thon eingemengt. In den nächst tieferen Lagen folgt das sogenannte „Spizasalz“ in Lagern von 2 bis 15 Meter Mächtigkeit bei 40 bis 60 Meter Breite und Länge; es schliesst viele Versteinerungen, Pflanzenreste und

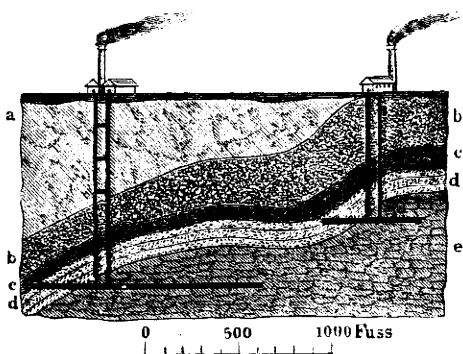
Thonbeimengungen ein (bis zu 15 Proc. seines Gewichtes), ist feinkrySTALLINISCH und dunkelgrau von Farbe. Die dritte Gattung, das „Szybickersalz“, tritt in flötzartiger Masse von 1 bis 8 Meter Mächtigkeit bei 38 Meter Breite und einer Längenerstreckung von 500 bis 800 Meter auf; es ist von mittlerem Korn, nahezu weiss und am reinsten, da es nur etwa 2 Proc. Thon und Anhydrit enthält. Das Knistersalz von Wieliczka entwickelt ein Gas, worin Bischof 84 Proc. Kohlenwasserstoff, 2 Proc. Kohlensäure nebst $2\frac{1}{2}$ Proc. Sauer- und 10 Proc. Stickstoff fand. Von diesen und einigen Nebensorten wurden z. B. im Jahre 1858 gefördert:

Grünsalz	Spizasalz	Szybickersalz	Sonstige Sorten	Im Ganzen
183,700	203,300	609,100	86,600	1,083,000 Zentr.

Bei weitem am interessantesten für die Wissenschaft wie für die Praxis und von unberechenbaren Folgen für die deutsche Industrie insbesondere ist das in den Jahren 1839 bis 1843 erbohrte und in den Jahren 1851 bis 1856 durch einen Schacht eröffnete Salzlager des Thüringischen Beckens zu Stassfurt bei Magdeburg. Der unter einem steilen Winkel einfallende Salzstock wurde in dem auf preussischen Gebiet angesetzten Schachte in 256 Meter, in dem dicht dabei im Anhaltischen angesetzten in 150 Meter erreicht. Der Salzstock ist in seinen verschiedenen Tiefen von ungleicher Beschaffenheit, durchaus geschichtet und giebt in dem Bestande der einzelnen Schichten sowie in ihrer Aufeinanderfolge und Regelmässigkeit das unverkennbare Bild einer Salzmasse, die sich durch Verdunstung aus ihrer wässerigen Auflösung absetzte, in den Hauptzügen eine Wiederholung des Vorgangs, welchen Usiglio beim Seewasser im Kleinen S. 25 beobachtet. In Stassfurth durchsetzt der Schacht eine mächtige Bank von buntem Sandstein *a*, Fig. 16, dann ein Lager von

In Stassfurt.

Fig. 16.



Gyps und Anhydrit *b*, endlich das Hangende *c* eine Mergelschicht; er erreicht damit bei 50 Meter seiner Teufe die wechselnden weissen, gelben, grauen und rothen Schichten des sogenannten „Abraumsalzes“ *d*.

Vorkommen
in Stassfurt.

über dem Salzstocke *e*. Das Abraumsalz unterscheidet sich von dem Steinsalz durch den Geschmack und eine bald mehr bald weniger hervortretende Zerfliesslichkeit seiner Salze.

Man nannte die über dem Steinsalz liegenden Schichten „Abraumsalz“, weil sie ihres bitteren Geschmacks wegen nicht als Steinsalz zu verwerthen sind und deshalb, wie man anfangs meinte, als unnütz auf die Seite geräumt werden müssten. Man hat sich aber bald überzeugt, dass sie namentlich durch ihren Gehalt an Chlorkalium einen noch höheren Werth als das Steinsalz besitzen. Sie wechseln ihre Beschaffenheit mit der Tiefe in allmählichen Uebergängen, so dass sich drei verschiedene Regionen aber ohne scharfe Abgrenzung unterscheiden lassen:

a) die oberste, die Carnallit-Region von etwa 21 Meter wahrer *) Mächtigkeit, chlorkalium-, chlormagnesiumhaltig und Knollen von Boracit ($\text{BO}_3 \text{ MgO} + \text{Cl Mg HO}$) bis zu Kopfgrösse führend;

b) die mittlere oder Kieserit-Region mit vorwaltenden schwefelsauren Salzen, etwa 28 Meter mächtig;

c) die unterste, das Hangende des Steinsalzes, die Polyhalit-Region leichtlösliche und zerfliessliche Chlormetalle neben Chlornatrium enthaltend.

Unterhalb dieses Abraumsalzes steht der Schacht in dem eigentlichen Steinsalz, dessen Liegendes, also auch dessen Mächtigkeit zur Zeit unergründet ist. Der Tiefpunkt des Schachtes, d. h. die Abbau-sole, steht in 335 Meter senkrechtem Abstand von der Erdoberfläche. Das Steinsalzlager, bis zu 107 Meter seiner unbekannten wahren Mächtigkeit aufgeschlossen, zeigt durch diese ganze Tiefe eine ununterbrochene Abwechselung von Steinsalzbänken von 2 bis 16 Centimeter Stärke, zwischen denen sich dünne kaum 1 Centimeter starke Schnüre von Anhydrit (CaO, SO_3) von ausgeprägtem Parallelismus (sogenannte „Jahrringe“) hinziehen. Bei der Förderung des Steinsalzes wird der Anhydrit so viel als möglich ausgehalten, doch bleiben dem sonst sehr reinen käuflichen Salze immer noch 4 bis 5 Proc. beigemischt. Das Steinsalz ist grobkrySTALLINISCH bis derb, zuweilen wasserklar durchsichtig, zuweilen trüb, hier und da farblos, in der Regel mehr graulich, in ganz seltenen Fällen und einzelnen Stücken durchsichtig blau (s. S. 34), welche Farbe einem Kohlenwasserstoff zugeschrieben wird. Ausser etwas bituminöser Substanz finden sich in dem Steinsalz Gase eingeschlossen (mitunter in sichtbaren Bläschen), die ihm die Eigenschaft des Knistersalzes geben. Sie betrug bei einem Versuch im Kilogr. Salz $3\frac{1}{2}$ C.C. und bestanden bei einer Analyse dem Volum nach aus 85 Proc. Grubengas mit

*) Im Gegensatz zur scheinbaren und zwar sölhigen Mächtigkeit, wie sie gewöhnlich angegeben wird. Dies ist die Mächtigkeit, mit welcher die wagerechten (sölhigen) Strecken des Abbaues die unter 30° fallenden Schichten schräg durchsetzen. Die wahre Mächtigkeit erscheint bei dem Schnitt unter dem Winkel von 30° gerade verdoppelt.

3 Proc. Kohlensäure und 12 Proc. atmosphärischer Luft. Beim Erhitzen decrepitirt das Stassfurter Salz nicht, wenn es kein Gas eingeschlossen enthält.

Nicht immer bildet das Steinsalz zusammenhängende einheitliche, höchstens von dünnen Schnüren Gyps oder Anhydrit durchzogene Massen. Im Gegentheil ist die Salzablagerung oft durch Zwischenmittel von mehreren Fuss Mächtigkeit in Schichten geschieden, wie dies unter anderen zu Vic im Meurthe-Departement der Fall ist, wo das zum Theil ausgezeichnet reine Steinsalz in einer Anzahl übereinanderliegender Bänke ansteht, die jedesmal durch Flötze von salzführendem Thon bis zu mehreren Metern Mächtigkeit getrennt sind. Man durchsank daselbst an drei verschiedenen Punkten:

Vorkommen
im Meurthe-
Departement.

	Meter		
	I.	II.	III.
Hangendes	65,1	92,5	50,0
Erste Salzbank . .	3,6	1,4	9,1
Salzthon	1,2	1,8	1,3
Zweite Salzbank .	3,2	0,6	9,1
Salzthon	1,0	1,0	0,7
Dritte Salzbank . .	14,1	3,1	12,0
Salzthon	1,6	1,6	1,3
Vierte Salzbank . .	3,0	10,1	2,3
Salzthon	0,7	0,7	10,2
Fünfte Salzbank .	2,9	1,9	2,4
Salzthon	0,7	0,7	—
Sechste Sandbank .	2,1	3,7	—

Der chemische Bestand des Steinsalzes ergibt sich am besten aus der Zusammenstellung von Analysen S. 38 und 39.

Chemischer
Bestand des
Steinsalzes.

Es giebt nach dieser Zusammenstellung Steinsalz, welches von chemisch reinem Chlornatrium nicht oder kaum mehr verschieden ist, so No. 1, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 14, 16, 17, aber mehrere darunter sind ohne Zweifel Analysen von ausgesuchten Stücken, nicht die durchschnittliche Sorte. Das meiste Steinsalz ist ein Gemenge von viel Chlornatrium mit einer geringen Menge anderer Stoffe. Diese Stoffe sind theils unlösliche erdige Beimengungen (Thon, Eisenoxyd etc.), theils Salze. Unter diesen sind die Chlormetalle und die schwefelsauren Salze der Alkalien und Erden beständig vorhanden und der schwefelsaure Kalk am stärksten vertreten. Im Ganzen sind aber die Steinsalzsor ten viel reiner als das Seesalz. Unter den 24 Proben der Analysen sind nur 4 deren Gehalt an Chlornatrium unter 98 Proc., aber 13 Proben bei denen er 99 Proc. und darüber beträgt. Bei dem Seesalz erhebt sich der Gehalt an Chlornatrium nur ausnahmsweise so hoch wie 97 Proc. und sinkt meist noch bis 95, selbst 93 und 92 Proc. Doch sind diese Beimengungen, wie schon S. 31

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Fehling				Bischof	Fehling				Ram- mels- berg	Bischof	
	Württemberg									Preus- sen	Baiern	
	Schwäbisch-Hall					Friedrichs-Hall				Stassfurt	Berchtesgaden	
Chlornatrium	99,97	98,94	98,81	98,36	99,63	100,00	99,60	99,15	91,20	94,55	99,92	99,85
Chlorkalium	—	—	—	—	0,09	—	—	—	—	—	—	—
Chlorcalcium	—	0,02	0,02	—	0,28	—	—	—	—	—	—	Spur
Chlormagnesium . .	—	Spur	Spur	—	—	—	—	—	—	—	0,07	0,15
Schwefelsaures Natron	—	—	—	0,03	—	—	—	—	—	0,45	—	—
Schwefels. Bittererde	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,23	—	—
Schwefelsaurer Kalk .	0,02	0,16	0,11	0,55	—	Spur	0,14	0,29	1,20	—	—	—
Kohlensaure Bittererde	—	0,10	0,15	0,13	—	—	—	—	—	5,01	—	—
Kohlensaurer Kalk .	—	0,07	0,16	0,52	—	—	—	—	—	—	—	—
Gebundenes Wasser .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,30	—	—
Hygroskop. Wasser .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Unlösliche Stoffe . .	0,01	0,60	0,80	0,53	—	—	0,26	0,56	7,50	—	—	—
Summe	100,00	99,89	100,05	100,12	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,54	99,99	100,00
Aeussere Beschaffen- heit etc.	?	?	?	?	?	völlig klar	gewöhn- lich	in Kru- sten und Nestern	in Nestern	?	gelb, faserig	weiss

	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
	Bischof			Henry	Ville				Ville			
	O e s t r e i c h			Eng- land	F r a n k r e i c h				Algerien			
	Hall	Hallstadt	Galizien Wieliczka	Northwich in Chester	Vic, Meurthe-Departement				Djeber-Sahari			
Chlornatrium	99,43	98,14	100,00	98,30	99,80	99,30	97,80	90,30	98,34	98,06	95,73	91,70
Chlorkalium	—	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Chlorcalcium	0,25	—	—	0,01	—	—	—	—	—	—	0,19	—
Chlormagnesium . .	0,12	—	Spur	0,02	—	—	—	—	0,05	0,10	0,09	0,13
Schwefelsaures Natron	—	—	—	—	—	—	—	2,00	—	—	—	—
Schwefels. Bittererde	—	—	—	—	—	—	—	—	0,03	—	—	0,16
Schwefelsaurer Kalk .	0,20	1,86	—	0,65	—	0,50	0,30	5,00	0,60	1,42	1,06	2,31
Kohlensaure Bittererde	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kohlensaurer Kalk .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Gebundenes Wasser .	—	—	—	—	—	—	—	0,70	0,10	0,30	0,20	0,55
Hygroskop. Wasser .	—	—	—	—	—	—	—		0,30	0,30	0,50	0,10
Unlösliche Stoffe . .	—	—	—	1,00	0,20 ^{*)}	0,20 †)	1,90 †)		1,20	0,04	2,49	5,41
Summe	100,00	100,00	100,00	99,89	100,00	100,00	100,00	100,00	100,62	100,22	100,26	100,36
Aeussere Beschaffen- heit	?	Knister- salz	weiss	?	roth; faserig	weiss	schmutzig weiss	grau	weiss	meist stalac- titartig	graulich	

*) Eisenoxyd.

†) Mit schwefelsaurer Bittererde.

Steinsalz; Bestand.

Chemischer
Bestand des
Steinsalzes.

näher ausgeführt worden, für viele Anwendungen durchaus nicht als reiner Nachtheil zu betrachten. Für andere dagegen, namentlich für die Sodafabrikation ist das Salz um so besser, je weniger es von dem reinen Chlornatrium verschieden ist. Für diesen Zweck sind daher viele Steinsalzsorfen unanwendbar, oder müssen doch durch Umsieden zuvor gereinigt werden.

Die Sinkwerke.

Wie schon mehrmals erwähnt ist unter andern der Thon ein beständiger Begleiter des Steinsalzes, und zwar in einer Weise, welche darauf hindeutet, dass das Vorkommen beider in inniger Ursachenverbindung steht. Da wo das Steinsalz in Bänken von derben oder krystallinischen Ablagerungen ansteht, sind seiner Masse nur sehr kleine Mengen von Thon beigemischt, denen es zum Theil seine Farbe verdankt, dagegen bildet der Thon gewöhnlich die Decke und seitliche Begrenzung des Salzlagere. Dieser das Steinsalzlager als Hangendes begrenzende Thon ist mit Salz durchdrungen (etwa so wie Thon den man mit Salzlauge anketet) und ward zuerst von Humboldt durch die Bezeichnung „Salzthon“ unterschieden. In einer Probe aus dem Salzkammergut z. B. fand Schafhäutl: Kieselsaure Thonerde, kohlensauren Kalk und Bittererde, schwefelsauren Kalk, Schwefeleisen und Schwefelmangan, organische Stoffe und Kochsalz, von letzterem nicht ganz 1 Proc. Dies ist mehr oder weniger die Mischung aller Salzthone, eine thonige, aus Infusorienresten bestehende Ablagerung, mit den Erdsalzen, verbrennlichen Stoffen und dem Kochsalz nur in mannichfach wechselnden Verhältnissen.

Das Hasel-
gebirge.

An manchen Orten tritt der Salzthon als eine ausgedehnte und mehr selbständige Bildung auf und führt dann neben dem dem Auge nicht erkennbaren innig beigemischten Salz auch sichtbar ausgeschiedene Kochsalzwürfel, mitunter grössere Brocken und in den Thon eingebettete Steinsalzmassen von einigem Umfang. In den Vor-Alpen des Salzkammergutes findet sich eine solche Gebirgsbildung, ein ungeschichtetes Gemenge eines grauen Salz in Krystallen und Brocken führenden Salzthons, mit Schiefermergel und krystallinisch körnigem Anhydrit, dort das „Haselgebirge“ genannt. Dieses Haselgebirge hat grosse Aehnlichkeit mit denjenigen Gebilden, die dem Steinsalz vorausgehen, namentlich in Wieliczka, doch ist bis jetzt kein derartiger Zusammenhang mit einem darauf folgenden Steinsalzlager nachgewiesen, obwohl Gründe für dessen Vorhandensein sprechen. Das Haselgebirge führt indessen so viel Salz, dass es in Tyrol und dem Salzkammergut als selbständige Grundlage eines merkwürdigen, mit grossen Mitteln an Kenntnissen und Kapital unterstützten Betriebes dient.

Grundsätze.

Die gewöhnliche bergmännische Gewinnung würde nur eine unreine mit Bergart gemengte Masse liefern, welche auf jeden Fall durch Auslau-

gen des Salzgehaltes und Versieden zu Handelsproduct umgearbeitet werden müsste. Der Grundgedanke des Betriebes im Salzkammergut geht daher auf eine Verschmelzung des Bergbaues mit dem Auslaugeschäft, oder der Bereitung einer Salzsoole unmittelbar im Salzthon selbst hinaus. Man beginnt damit, durch bergmännische Anlage von Stollen, Querschlägen und Strecken einen beträchtlichen Flächenumfang des Gebirges in wagerechter Ausdehnung zugänglich zu machen (die „Veröffnung“). In das so aufgeschlossene Gebirge leitet man dann süßes Wasser zum Zweck einer planmässigen Auslaugung, welche mit grosser Kunst so betrieben wird, dass sie folgenden wirthschaftlichen Bedingungen zugleich genügt:

1. stets nur gesättigte Soolen zu liefern;
2. das Salz dem Berge möglichst vollständig zu entziehen;
3. von der ursprünglichen Anlage in der Richtung von unten nach oben in der Mächtigkeit des Gebirges fortschreitend, den Bergbau weit über seine ursprüngliche Firsthöhe hinaus nutzbringend zu machen;
4. die tauben Berge (Thon) bis auf einen kleinen Theil gleich im Berge zur Ersparung der Förderungskosten zurückzulassen.

Die Grundsätze, worauf die Erreichung dieser Zwecke, also der Betrieb der „Sinkwerke“, beruht, ergeben sich leicht aus folgenden Betrachtungen. Wenn man in der Tiefe des Haselgebirges eine von allen Seiten eingeschlossene Grube ausgräbt und diese mit Wasser völlig anfüllt, so wird das Wasser das Salz des Gebirges aufnehmen und die todten Gemengtheile zurück lassen; die Wirkung des Wassers wird aber an verschiedenen Stellen sehr ungleich sein. Am Boden wird der Auflösung sehr früh eine Grenze gesetzt, weil die gleich im Anfang vom Wasser aufgenommenen Salztheile eine concentrirte Soole bilden, welche ihrer Schwere wegen die tiefste Stelle einnimmt, also den Boden bedeckt und keine weitere Berührung mit dem darüber stehenden Wasser zulässt. Das frische Wasser ist um so mehr an seiner weiteren Wirkung gehindert, als auch die ausgelaugten tauben Theile auf dem Boden liegen bleiben. Umgekehrt verhalten sich die Dinge an der Decke: die dort durch den Angriff des Wassers gebildete Soole sinkt ihrer Dichte wegen unaufhaltsam zu Boden, frisches Wasser tritt ebenso ununterbrochen an die Stelle; indem die Salztheile aus den Zwischenräumen des Haselgebirges durch die lösende Kraft des Wassers ausgezogen werden, lockert sich der Zusammenhang des Bergs, der gelockerte Theil wird sich im Fortschreiten des Processes durch das Wasser der Grube allmählich loslösen und zu Boden sinken, nicht ohne auf diesem Wege den Rest seines Salzgehaltes abzugeben. An den aufrechten Wänden endlich wird der Gang der Dinge mehr ein mittlerer sein: die sich bildende Soole wird noch rasch nach dem Boden abfließen, frischem Wasser Platz machend, dagegen wird der ausgelaugte Rückstand anfangs unvollständig und langsam die Wand verlassen und nach kurzer Zeit gar nicht mehr; die Auslaugung hört ferner am Fuss der Wände,

Grundsätze. so weit diese von der am Boden sich sammelnden concentrirten Salzlösung bedeckt sind, ganz auf. Alles zusammengefasst ist die Auslaugung am Boden so gut wie Null, sie findet an den Wänden ungleich, nur oben, und dort ohne Nachhaltigkeit, an der Decke aber kräftig und ohne Nachlass statt, wenigstens unter der vorausgeschickten Bedingung, dass das Wasser den ganzen Raum vollständig erfüllt. Diese Bedingung hört aber aus mehreren Gründen sehr früh auf. Dahin gehören freie nur mit Luft erfüllte Zwischenräume des Bergs, Einschlucken des Wassers durch den Boden überhaupt, dann aber auch der wesentliche Umstand, dass das Salz im aufgelösten Zustand einen geringeren Raum einnimmt, als im festen, denn:

1000 Kilogr. Wasser erfüllen gerade den Raum von 1,000 Cubikm.
und lösen 360 Kilogr. Salz, welche im festen Zustand

erfüllen den Raum von	0,171	„
man sollte daher dem Raum nach an Salzlösung erwarten	1,171	„
sie nimmt aber in Wirklichkeit nur den Raum ein von	1,129	„
der Unterschied beträgt daher	0,042	„

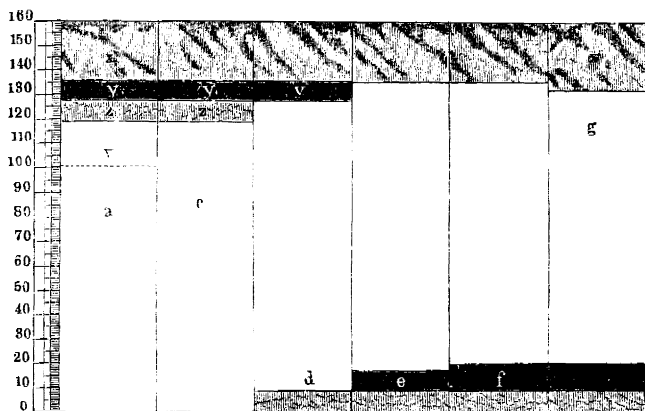
d. h. das feste Salz zieht sich bei der Auflösung um $\frac{171}{42} = 25,5$ Proc.

oder etwa ein Viertel zusammen. Aus diesen Gründen ist es unerlässlich, wenn die Auslaugung dauernd und fortschreitend sein soll, die Schwindung des Wassers stets zu ergänzen, also immer so viel Wasser nachlaufen zu lassen, dass der Flüssigkeitsspiegel an der Decke spielt.

Unter dieser Voraussetzung sind die Erscheinungen der dauernden Auslaugung nun leicht zu verstehen. Die von Anfang an am Boden sich ansammelnde Schicht gesättigter Salzlösung nimmt stetig zu, umgekehrt die darüber stehende Schicht Flüssigkeit — nach unten mehr salzig, nach oben fast reines Wasser — stetig ab. Nach einer hinreichenden Dauer der Auslaugung wird sich daher das eingebrachte Wasser ganz und gar in concentrirte, zum Einsieden verwendbare Salzlösung verwandeln. Gleichzeitig werden aber die von der Decke herabsinkenden ausgelaugten Berge, indem sie sich allmählich von der Decke an den Boden begeben, die Gruben oben ausweiten und unten um den gleichen Betrag ausfüllen, so dass diese allmählich mit fortschreitender Auslaugung in die Höhe rückt, wie Fig. 17 zeigt, wo x das noch unangegriffene Haselgebirge als Hangendes, a den anfänglichen Stand des Wassers, v das Volum des darin lösbaren Salzes, y und z das Volum der unlöslichen Gebirgsmasse (Thon und beigemengte Gesteine), c das Volum der gebildeten Salzsoole vorstellt; d ist die Sohle nachdem sich der Thon, e nach dem sich auch die Gesteine am Boden abgelagert haben (in der Wirklichkeit geschieht dies natürlich gleichzeitig). Der Thon der tauben Berge fällt nicht bloss von oben nach unten, sondern wird auch von der Salzlösung aufgeweicht, er quillt f und dasselbe thut die aufgeweichte noch nicht abgefallene Decke g .

Eine andere nothwendige Folge der Auslaugung, welche die Wände Grundsätze nur oben, nicht am Fuss angreift, ist eine stetige Ausweitung der Grube

Fig. 17.

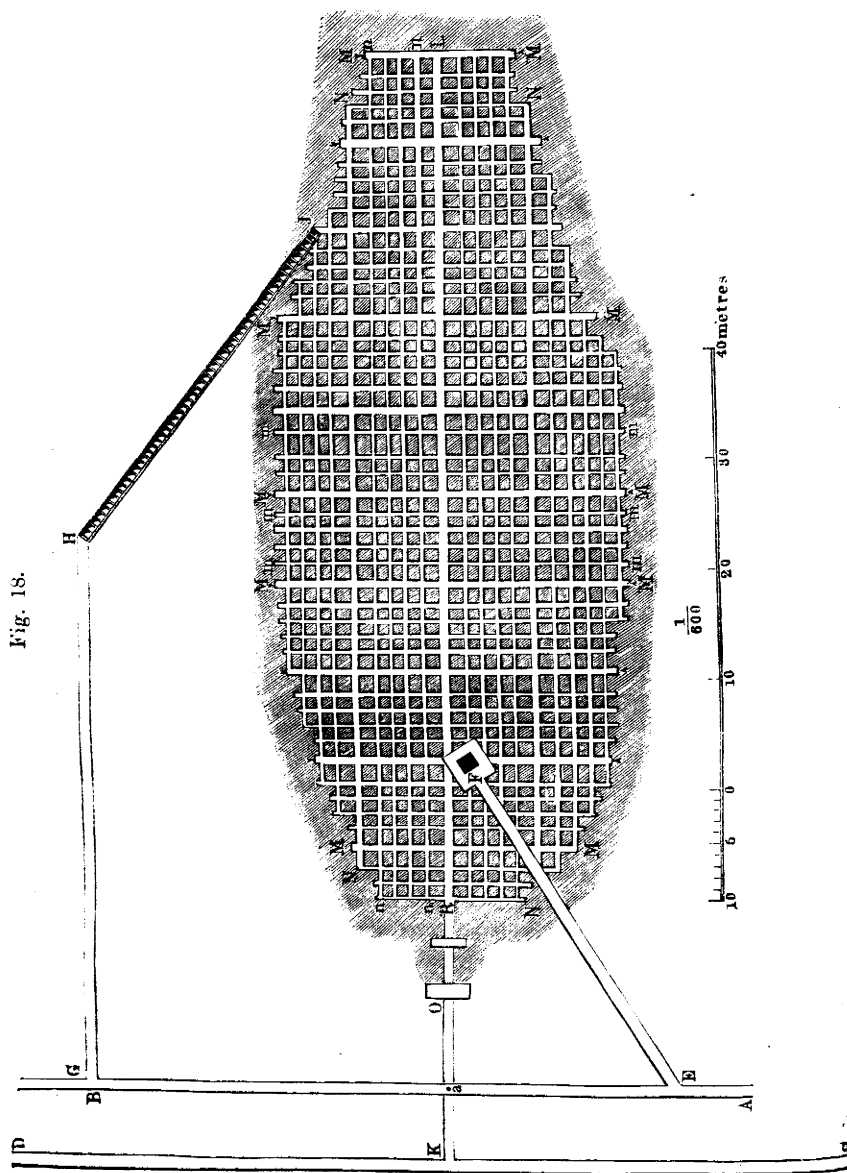


nach oben. Diese Erweiterung ist naturgemäss am grössten, wenn die Wände einwärts geneigt, sie ist schwächer, wenn sie senkrecht, und am schwächsten, wenn die Wände auswärts geneigt sind. Dies sind im Wesentlichen die Grundsätze jener planmässigen Auslaugung, welche man die „Verwässerungskunst“ nennt.

Wie leicht einzusehen spielt die Decke der Grube („Himmel“) stets die Hauptrolle, von ihr aus geht die Arbeit am ergiebigsten und regelmässigsten, von den Wänden („Ulmen“) unergiebig und leicht mit Störungen vor sich. Man macht daher die Verwässerungsgrube so weit wie möglich, um die Himmelverwässerung möglichst über die Ulmenverwässerung überwiegen zu machen. Die Ausdehnung der Grube hängt aber von der Festigkeit des Berges, also der Tragbarkeit der Decke ab. Diese ist glücklicherweise im Haselgebirge so, dass man bis zu 30 Meter Breite und auf die dreifache Länge gehen kann.

Die Veröffnung des Sinkwerkes besteht nun, wie schon erwähnt, vorerst Veröffnung. in der Anlage von Stollen, Querschlägen und Strecken (Fig. 18 a. f. S.), welche den grössten Theil von dem Körper des Berges als Pfeiler zwischen den Gängen stehen lassen. Diese Anlage wird demnächst durch Wegschaffung der Pfeiler in einen freien Verwässerungsraum verwandelt. Es geschieht dies unter Ersparniss an Arbeitslohn durch den Auslaugprocess selbst. Zu dem Ende lässt man anfangs wenig Wasser ein, so dass nur der Fuss der Pfeiler ausgelaugt und aufgeweicht wird. Nach einiger Zeit ist der Fuss fort und die Pfeiler hängen nur noch von der Decke herab. Hält man nun den Wasserstand fortwährend so, dass nur die untere Fläche der hängenden Pfeiler bespült wird, so tritt für diesen Himmelverwässerung ein, die den Rest nach und nach bis zur Decke ablöst und den freien

Veröffnung.



Himmel des Sinkwerkes herstellt, indem sie die ganze Summe der einzelnen Querschläge und Strecken in einen einzigen ungetheilten Grubenraum verwandelt, mit welchem nun nach den entwickelten Grundsätzen verfahren wird. Die Höhe, d. h. die Mächtigkeit der auf einmal von dem Sinkwerke auszulaugenden Schicht des Gebirges bestimmt sich vorzugsweise nach der Grundfläche des Sinkwerkes, die sich mit der Höhe erweitert, nach der Tragkraft, Festigkeit des Gebirges und nach dem Druck des Wassers. Diese Schicht oder der Berg wird von oben und von unten mit Stollen angefahren, einem oberen AB zum Befahren und Zubringen des Wassers, und einem unteren CD zur Veröffnung und zum Ableiten der Salzlösung. Der Weg zu letzterem Zwecke ist die Hauptstrecke KL , deren Verbindung mit dem eigentlichen Sinkwerke durch einen Kanal aus Brettern hergestellt wird, hinter welche man Lehm stampft. Es bildet so der vordere bleibende Theil der Strecke eine Art Hals, den „Wöhr- Langofen“ OR mit dem „Wöhrdamm“ O , welcher durch eine ebenfalls aus Brettern und Lehm hergerichtete Wand mit Abzugsrohr und Zapfen geschlossen ist. GH ist der Schacht, HI der geneigte Theil desselben; N, N sind die Parallelstrecken, M, M Querschläge, m, m die Orter.

Verwässerung.

Alles kommt darauf an, den Wasserzufluss, welcher die Schwindung während der Auslaugung ersetzt, gehörig zu reguliren, wozu viele Erfahrung gehört. Es ist ebenso zu vermeiden, dass der Spiegel des Wassers unter den Himmel sinkt („den Himmel verliert“), als dass es in der Zuleitung zu hoch steigt. Im letzteren Falle steht das Wasser in der Zuleitung höher als im Innern, es übt einen Druck auf den inneren Wasservorrath aus, der sehr nachtheilig auf die Decke wirkt, indem dann das Wasser vorzugsweise die Zwischenräume und Spalten auswäscht, so dass die Decke in ganzen Brocken herabfällt („Gefälle“), welche noch Salz enthalten. Dieses kann sich am Boden nicht lösen und geht daher verloren. Die genaue Regelung des Wasserzuflusses setzt voraus, dass alles zufällige Eindringen von Tagwasser etc. durchaus abgehalten wird.

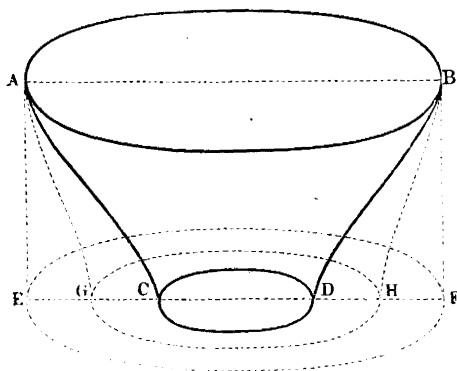
Ist die Soole des Sinkwerkes „gutgesprochen“, d. h. als bis zur Decke gesättigt erkannt, so wird sie nach einem Behälter zur Klärung und zum Gebrauch in die Pfannen abgelassen. Die Verbindung des Langofens mit dem Sinkwerk tritt am Boden des letzteren ein und bildet dann einen aufsteigenden Schenkel, lose aus hölzernen Vierungen aufgebaut („Sumpf“), welche über die Schlammsschicht des Sinkwerkes hervorragen. Durch die Fugen dieser Vierungen zieht die Soole in die Leitung ab. Nach der Entleerung ist das Sinkwerk auszubessern. Je nach der Auflockerung der ausgelaugten Berge und ihrem Salzgehalt wird sich die Höhe des Sinkwerkes entweder vermindern, oder bei ärmeren Bergen vermehren, im letzteren Falle muss die anfängliche Höhe wieder hergestellt und ein Theil des ausgelaugten Schlammes („der Laist“) durch EF entfernt werden („das Säubern“). Begreiflicher Weise ist der Laist ganz und gar mit gesättigter Soole durchdrungen; der Salz-

Vergütung
beim Durch-
rinnen.

gehalt dieser gesättigten Soole ist der einzige aber nicht unbeträchtliche Verlust, den die Sinkwerke grundsätzlich mit sich bringen.

Je mächtiger die Schicht ist, die man auf Grund einer einmaligen bergmännischen Arbeit mittelst Verwässerung bewältigt, um so mehr werden sich die Kosten vertheilen, um so billiger wird die Soole zu stehen kommen. Unter sonst gleichen und günstigen Umständen hängt diese Mächtigkeit von der Erweiterung des Sinkwerkes nach oben ab, also davon, dass die Ulmen gleichzeitig mit dem Himmel angegriffen werden. Es ist ferner klar, dass dieser Angriff nur von dem Wasser, nicht von der Soole ausgehen kann. Wenn z. B. der Himmel, Fig. 19, bis zum Durchmesser

Fig. 19.



AB ausgedehnt werden kann, so müsste man (für die Höhe AE) bei blossem Wasser mit der kleinen Grundfläche CD anfangen. In der Wirklichkeit, wo sich sehr bald am Fusse Soole bildet, kann man von der grösseren Grundfläche GH ausgehen. In dem einen Falle bleibt eine Masse von dem Durchschnitt AEC , im anderen Falle von dem Durchschnitt AGC stehen.

Dagegen wäre es möglich,

unter der Bedingung, dass man das Anwässern mit Soole statt mit Wasser beginnt, mit senkrechten Ulmen ohne Erweiterung aufzusteigen, d. h. sofort mit der Fläche EF von dem Durchmesser AB anzufangen und den ganzen Körper $ABFE$ abzubauen.

In der That geht man damit um, diesen Gedanken in die Praxis einzuführen, und zwar mittelst der sogenannten „Vergütung (Veredelung des Wassers zu Soole) beim Durchrinnen“. Nach der gewöhnlichen Behandlung der Sinkwerke vollzieht sich der Abbau des Berges durch eine Anzahl mit Unterbrechung aufeinanderfolgender Verwässerungen, die Vergütung im Durchrinnen ist der Abbau des Berges mittelst ununterbrochener Verwässerung. Die erste Anlage, das Anwässern und der anfängliche Gang bleibt sich gleich; ist aber die erste Soole ausgesprochen, so ändert sich das Verfahren. Statt den Wasserzufluss nun abzustellen und das Werk ganz von Soole zu entleeren, öffnet man den Zu- und den Abfluss zu gleicher Zeit, aber nur soviel, dass das eintretende Wasser gerade zur regelmässigen Himmelverwässerung zureicht und gleichzeitig nur soviel Soole abgezogen wird als nöthig, um diesem Betrag von Wasser Raum zu geben. Unter diesen Voraussetzungen sind die Wände nur mit concentrirter Soole bedeckt, die Ulmenverwässerung wird ganz oder beinahe ganz aufhören, die Verwässerung am Him-

mel allein vor sich gehen und desswegen steil aufsteigen, was der Zweck war.

Während man nach dem gewöhnlichen Verfahren sonst nur 30 oder 40 Meter Höhe in Angriff nehmen, später aber durch sorgfältigere Leitung bis auf das Doppelte vorgehen konnte, hofft man mit der weit rationelleren Vergütung beim Durchrinnen noch viel bessere Resultate zu erzielen.

Soolen.

In der Umgebung der salzföhrnden Gebirge werden häufig salzhaltige zu Tage ausgehende Quellen, sogenannte Soolen, angetroffen. Sie scheinen dadurch zu entstehen, dass Quellen von süssem Wasser hinab nach dem Steinsalzlager gelangen, dort Salz aufnehmen und nach irgend einer anderen Seite, unter dem Druck der abwärts strebenden Wassersäule wieder aufsteigend, die Oberfläche gewinnen. Dabei kann das Wasser nach Umständen mit Salz ganz oder nahezu gesättigt, oder mit beliebigem geringeren Salzgehalt zum Vorschein kommen, je nachdem es Zeit und Angriffsfläche gefunden hat, Salz aufzunehmen. Hochhaltige und gesättigte Soolen finden ferner auf ihrem Wege vom Salzlager auf die Erdoberfläche nur allzuleicht Gelegenheit, sich mit süssem (wildem) Wasser zu vermischen und quellen dann oft als schwache Soolen hervor. Auch zur Aenderung des chemischen Bestandes bietet der Verlauf der Quellen Gelegenheit; sei es, dass einzelne Bestandtheile sich mit den Gesteinarten, die sie durchrinnen, umsetzen, sei es, dass ganz neue Stoffe unterwegs aufgenommen werden. Es ist daher als allgemeine Regel anzusehen, dass eine Soole um so armhaltiger, um so mehr mit anderen Stoffen neben dem Kochsalz behaftet ist und um so mehr Sorgfalt und Sachkenntniss bei ihrer Verarbeitung auf Salz erfordert, eine je weitere Strecke sie vom Salzstock bis zum Austritt zu Tage durchläuft. Merkwürdig immerhin und auffallend ist der gleichbleibende Bestand und die Stärke der Soolen in der Zeit. Aenderungen sind zwar beobachtet aber selten von Belang.

Die Temperatur der Quellen wechselt sehr nach der Tiefe, aus der sie kommen, und der Zumischung von Wasser unterwegs, ebenso der Gehalt an Gasen, namentlich Kohlensäure. In diesen und den übrigen Eigenschaften verhalten sich die Soolquellen nicht anders als gewöhnliche Quellen (Abtheilung I, S. 31 dieses Bandes).

Der Bestand der Soolen kann nicht wesentlich von dem der Steinsalzlager abweichen; der vorwiegende Bestandtheil ist das Chlornatrium, begleitet von den im Steinsalz gewöhnlichen Erd- und Alkalisalzen, zu meist schwefelsaurer Kalk, schwefelsaure Bittererde, schwefelsaures Natron, seltener schwefelsaures Kali, dann Chlorcalcium, Chlormagnesium und sehr wenig Chlorkalium. Wie man sieht, schliessen sich diese Salze zum Theil einander aus und können nicht alle gleichzeitig neben einander vorhanden sein. Es giebt daher eine in der Praxis nicht unwichtige Unterscheidung derjenigen Soolen, welche Chlorcalcium enthalten, von denjenigen, welche

Bestand der
Soolen.

davon frei sind und nur Chlormagnesium enthalten; die ersteren können keine schwefelsaure Magnesia (Kali) enthalten, weil sich dies mit dem Chlorcalcium umsetzen würde, bei den letzteren ist dies möglich. Mit schwefelsaurem Kalk sind die Soolen in der Regel gesättigt und niemals davon frei; seine Ausscheidung während der Anreicherung der Soolen im Salinenwesen ist die Ursache beständig sich wiederholender Erscheinungen.

Zu den Stoffen, welche die Soolen unterwegs aufzunehmen pflegen, ehe sie zu Tage treten, namentlich aus den Diluvialschichten, gehören kohlensaurer Kalk, — Bittererde und — Eisenoxydul.

Die meisten Soolen besitzen einen bituminösen Geruch, ähnlich wie das Steinsalz, von einer unbestimmbaren Menge eines Stoffes, der im Augenblicke des stürmischen Siedens sich als Schaum ausscheidet, zuweilen aber eine dünne Haut an der Oberfläche bildet, welche der Bildung der Salzkrystalle hinderlich wird. Verschieden davon ist ein häufiger und in grösserer Menge auftretender organischer Stoff, der bald als Extractivstoff, bald als Quellsatzsäure, als Erdharz etc. bezeichnet wird, aber im Ganzen unbekannt ist. Damit behaftete Soolen erscheinen im natürlichen Zustande, auch nach der Anreicherung durch Gradiren, ungefärbt, aber im Lauf des Versiedens tritt eine bräunliche Färbung unter Trübung der Soole ein, welche gegen Ende der Arbeit in die Salzkrystalle übergeht.

Die folgende Uebersicht giebt in einer Reihe von Beispielen die grosse Mannichfaltigkeit in dem Bestande der Soolen zu erkennen.

(Siehe die Tabellen auf S. 50 und S. 51.)

Der Kochsalzgehalt beginnt mit einem der Sättigung nahen Punkt in der stärksten aller bekannten Soolen, der Lüneburger Nro. 1, und schwindet bis in Soolen wie Nro. 13, die dem süssen Wasser nicht mehr fern stehen. Die neben dem Chlornatrium vorhandenen Beimengungen betragen zwischen 0,206 und 1,172 Proc. Das Verhältniss beider wird im Allgemeinen mit zunehmender Armhaltigkeit ungünstiger: die Gewichtsmengen der fremden Beimengungen verhalten sich zur Gewichtsmenge des reinen Chlornatriums in runden Zahlen

bei:	Nro. 1	Nro. 4	Nro. 6	Nro. 7	Nro. 11	Nro. 13
wie 1 zu:	32	10	8	6	5	3

woraus die schwierigere Behandlung der armen Soolen gegen die reichhaltigen hinreichend einleuchtet.

Fassen der
Sool-
brunnen.

Soolen wie die Nro. 12 und 13 lohnen die Arbeit nicht mehr oder doch nur unter besonderen Umständen, wie in der seit einiger Zeit eingegangenen Saline zu Salzhausen (Nro. 12). Man hat somit alle Ursache, die Mittel zu Rathe zu halten, die zur Bewältigung des wilden Wassers dienen. Dazu gehört vor allen das Fassen der Soole. Man teuft einen Schacht oder ein Bohrloch ab bis auf eine gewisse Tiefe, welche von der Natur der Quelle und der oberen Erdschichten abhängt und füttert mit Mauerwerk oder mit Röhren aus. Dadurch wird der Zufluss der wilden Tagwasser abgehalten, ein regelmässiger Austritt der Quelle erzielt, die sich sonst zuviel in die lockeren Erdschichten verbreitet und

wenn man will, auch die Ergiebigkeit der Quelle gesteigert. Pumpst man die Quelle z. B. auf einen tieferen als den natürlichen Stand aus, so wird der Druck von rückwärts die Oberhand gewinnen und mehr Wasser zuströmen. Zur Fortleitung der Soole nach den verschiedenen Orten ihrer Bestimmung dienen Röhrenleitungen, welche entweder von Holz oder von Eisen angelegt werden und gelten dabei die Abtheil. I, S. 105 dieses Bandes entwickelten Grundsätze im Allgemeinen. Es kommt vor, dass Soolen auf bedeutende Strecken, ja selbst Meilen weit zu den Sudhäusern geleitet werden und in diesem Falle bedeutende Höhenunterschiede zu durchlaufen haben *). Die Vorsichtsmaßregeln gegen ungewöhnlichen Druck und zur passenden Ableitung von Luft und anderen Gasen, die sich aus der Soole entwickeln, sind daher unerlässlich. Leitungen aus hölzernen Deicheln sollten, soweit sie über dem Boden herlaufen, wenigstens überall bedeckt oder beschattet sein, weil sie in der Sonne gern Längsrisse ziehen und undicht werden. Auch verengern sie sich mit der Zeit gern durch Absatz von schwefelsaurem Kalk, S. 105, Abthl. I dieses Bandes. Eiserne Röhren werden von der Soole ohne Mitwirkung der Luft nicht angegriffen.

Zum regelmässigen Gang des Salinenbetriebes können ferner geräumige Behälter zur Aufbewahrung der rohen und verarbeiteten Soole nicht entbehrt werden, theils weil die von Natur mehr oder weniger trüben Soolen der Ruhe bedürfen, um sich gehörig zu klären, theils weil die verschiedenen Zweige des Betriebes unmöglich so regelmässig Schritt halten können, dass nicht eine Ausgleichung erforderlich wäre, theils endlich, weil ohne Vorrathbehälter mit jedem Stillstand der Soolenfördermaschinen durch Reparatur oder sonstigen Anlass, der gesammte Betrieb in Stockung käme. Man erbaut die Behälter am besten aus starken passend gefügten Bohlen von (Kiefern-) Holz, welche in kurzen Abständen durch sogenannte Zangen, d. i. aufrechtstehende Vierungen aus Zimmerholz, zusammengehalten werden. Die Fugen werden mit Hanf gedichtet und mit Latten übernagelt. Von aussen pflegt man die Behälter, soweit sie nicht in den Boden versenkt sind, durch einen Erdanwurf zu schützen, und wenn sie nicht ohnehin unter einem Gebäude liegen, gegen Regen etc. zu überdachen. An einigen Orten (namentlich in Württemberg und Baden), wo der thonige Boden es zulässt, hat man auch bloss gegrabene Behälter. Sie werden im Innern mit Lehm ausgeschlagen, um sie dicht zu machen, und der Reinlichkeit sowie Haltbarkeit wegen die Lehmbekleidung mit Steinplatten oder Bohlen belegt.

Die Rechenschaft, die sich jeder geordnete Salinenbetrieb von seinem eigenen Thun geben muss, setzt die Kenntniss von dem Betrage des Salzes voraus, welchen die Soolquelle dem Geschäfte zuführt und die Vergleiche

Soolbehälter.

*) Die 1817 angelegte Soolenleitung von Berchtesgaden über Reichenhall nach Rosenheim ist 370000 bair. Fuss = $12\frac{1}{2}$ deutsche Meilen, dazu noch $1\frac{1}{2}$ Meilen von Hammer bis Trauenstein. Hebung 1579 Fuss.

Bestand	1	2	3	4
	Hinüber	Heine		
	Lüne- burg	Halle; Gutjahr- brannen	Schönebeck	Dürren- berg
Chlornatrium	24,665	17,718	10,404	7,539
Chlorkalium	—	0,166	—	—
Chlorcalcium	—	0,134	—	—
Chlormagnesium	0,127	0,406	0,073	0,125
Schwefelsaures Kali	0,038	—	0,148	0,083
Schwefelsaures Natron . . .	—	—	—	—
Schwefelsaurer Kalk . . .	0,341	0,466	0,284	0,568
Schwefelsaure Bittererde . .	0,245	—	0,130	0,054
Kohlensaurer Kalk	0,007	—	0,049	0,013
Kohlensaure Bittererde . . .	—	—	0,006	0,002
Kohlensaures Eisenoxydul . .	0,001	—	0,003	—
Thonerde	—	—	—	—
Eisenoxyd	—	—	—	0,001
Kieselerde	0,003	—	0,002	0,002
Organische Stoffe	—	—	0,001	—
Fester Bestand	25,427	18,890	11,100	8,387
Kohlensäure	—	—	—	—
Wasser	74,573	81,110	88,900	91,613

Anmerk. Zu obigen Bestandtheilen kommen noch hinzu: Spuren von Chlorlithium bei Nr. 4 und 18; von kohlensaurer Magnesia bei Nr. 18 und 21; von Jodmagnesium bei und 21; von Brommagnesium bei Nr. 4; von phosphorsaurer Thonerde bei Nr. 20; von

Angabe der
Stärke.

chung mit dem wirklich gewonnenen Salz. Jener Betrag ist nun in der Stärke und in der Quantität der Soole gegeben.

Die Stärke der Soole wird auf den Salinen in verschiedener Weise ausgedrückt, am häufigsten als „Löthigkeit“, d. i. Salzgehalt in Procenten. „Grädigkeit“ ist die Gewichtsmenge Wasser auf 1 Gewichtstheil Salz. „Pfundigkeit“ ist die Anzahl Pfunde Salz im Cubikfuss Soole des gleichen Landesmaasses bei einer bestimmten Temperatur. Die Stärke der Soole ändert sich sehr wenig und ist leicht zu bestimmen. Viel schwieriger ist die Feststellung des zweiten Punktes, um den es sich hier handelt, um die Bestimmung des Masses der verarbeiteten Soole

5	6	7	8	9	10	11	12	13
			Zwenger	Heine	Liebig			Pfannkuch
Halle; Hacke- brunnen	Kösen; oberer Schacht	unterer	Naaheim	Artern	Soden	Kreuz- nach	Salz- hausen	Rodenberg; (Schacht)
7,356	4,343	2,741	2,506	2,449	1,475	1,415	0,943	0,633
0,162	—	—	Spur	—	0,037	0,006	0,009	—
0,172	—	—	0,203	—	—	0,261	—	—
0,467	—	—	0,085	0,061	—	0,023	0,080	—
—	0,031	0,030	—	0,053	—	—	—	—
—	0,028	0,141	—	—	—	—	—	0,036
0,266	0,438	0,334	0,005	0,429	0,011	—	0,080	0,222
—	0,103	0,076	—	0,009	—	—	—	—
—	0,014	0,021	0,150	0,005	0,126	0,003	0,057	0,018
—	—	—	0,048	—	0,024	0,001	—	—
—	—	—	0,004	—	0,004	0,005	0,001	—
—	—	—	—	—	Spur	0,001	—	—
—	0,001	0,001	—	—	—	—	—	—
—	—	—	0,007	—	0,004	0,013	0,001	—
—	—	—	—	—	Spur	Spur	Spur	Spur
8,423	4,958	3,344	3,008	3,006	1,681	1,728	1,171	0,909
—	—	—	0,162	—	0,211	—	0,027	—
91,577	95,042	96,656	96,830	96,994	98,108	98,272	98,802	99,091

bei Nr. 18, 19 und 20: von Brommagnesium bei Nr. 18; von kohlensaurem Manganoxydul
 Nro. 19 und 21; von Bromnatrium bei Nr. 20 (0,00003 Proc. aus der Mutterlauge berechnet)
 schwefelsaurer Thonerde bei Nr. 4.

oder um das, was man im Salinenwesen unter „Cubicirung“ versteht. Cubicirung.
 Die Cubicirung ist auch für die Beurtheilung der Leistung der einzelnen
 Betriebstheile unerlässlich, sowie zur Controle des Betriebes überhaupt.
 Eine einfache Aufnahme aus dem Inhalt der Behälter, Pfannen u. s. w.
 lässt bei der Verwickelung des Betriebes, die grösser ist, als man auf den
 ersten Blick erwarten sollte, keinen hinreichend sicheren Rückschluss auf
 die ursprüngliche Menge der zur Verarbeitung gekommenen Soole zu. Man
 stellt daher am besten eigene Vorrichtungen zum Cubiciren auf, von
 denen die Baader'sche eine der zweckmässigsten ist. Sie besteht im
 Wesentlichen aus zwei nebeneinander befindlichen Kasten, von denen jeder

Cubieirung. sich genau auf 10 Cubikfuss füllt und in dem Augenblicke entleert, in welchem diese Füllung erreicht ist. In demselben Augenblick wird die zuströmende Soole von dem zweiten Kasten aufgenommen, so dass dieser sich zu füllen beginnt. So sind die beiden Kästen stets in entgegengesetzter Lage, stets einer in Füllung, während der andere im Entleeren begriffen ist. Die Anzahl der aufeinanderfolgenden Füllungen beziehungsweise Entleerungen giebt daher die Menge der dem Betriebe zugeströmten Soole in Cubikfussen. Die Vorrichtung ist aber zugleich von der Art, dass sie den Wechsel in der Zuführung der Soole von einem Kasten in den anderen, und zwar den rechtzeitigen Wechsel im richtigen Augenblick, sowie das Zählen der einzelnen Füllungen selbstthätig ausführt. Zu diesem doppelten Zwecke ist in jedem Kasten ein Schwimmer angebracht, der mit dem Soolspiegel steigt und sinkt. Beide Schwimmer sind an den Enden eines doppelarmigen Hebels angebracht, der durch die Bewegung derselben wie der Balancier einer Dampfmaschine schwingt. Am Ende jeder Schwingung öffnet dieser Doppelhebel den Zufluss des einen und den Abfluss des anderen Kastens in demselben Augenblick und bewirkt die umgekehrte Schliessung. Zugleich werden seine Schwingungen auf ein Zählwerk übertragen, an dessen Zifferblättern, ähnlich wie bei der Gasuhr, die Zahl der einzelnen Füllungen für eine gegebene Zeit abgelesen werden kann.

**Verstärkung
der Soole;**

Die meisten natürlichen Soolen, welche die Bearbeitung auf Salz noch lohnen, sind nicht „siedewürdig“, d. h. so verdünnt, dass die Kosten des Versiedens in Pfannen mit seinem Aufwand an Brennstoff und Arbeit nicht mehr durch den Werth des Salzes gedeckt werden. In der That ist die Masse des zu bewältigenden Wassers ungeheuer, wie sich leicht aus der jährlichen Salzerzeugung der Salinen und dem Gehalt der betreffenden Soolen berechnen lässt. Wenn z. B.

	Schönbeck	Dürrenberg	Lüneburg
jährlich erzeugen: Salz Centner . . .	565000	293000	180000;
so müssen sie ver- { Centner . . . fast 5 Mill.	3½ Mill.	über ½ Mill.	
dampfen an Wasser { Cubikfuss . . fast 10 Mill.	7 Mill.	über 1 Mill.	

Es muss daher der Ueberschuss von Wasser auf einem billigeren Wege bewältigt und die Soole auf die Siedewürdigkeit gebracht werden. Die Soole wird wie man sagt „gradirt“.

durch Frost.

Nach dem, was S. 44 I. Abtheilung dieses Bandes angeführt worden, gefrieren Salzlösungen nicht als solche, sondern unter Bildung von Eis, wenn auch nicht gänzlich salzfreiem Eis. Indessen findet eine Gradirung durch Frost, „Eisgradirung“, etwa einzelne Salinen in Sibirien ausgenommen, niemals Anwendung. Um die Soolen auf den Sättigungspunkt zu bringen, würde nämlich eine Temperatur von nicht weniger als — 18° erforderlich sein, eine Temperatur, welche nur in sehr hohen Breiten auf einige Dauer und dort kaum, wieviel weniger in gemässigten Erdstrichen mit derjenigen Sicherheit eintritt, welche die Regelmässigkeit und Stetigkeit des Betriebs voraussetzt. Ferner zeigen nicht wenige

Soolen, nachdem sie strenger Winterkälte ausgesetzt waren, ein sehr schlechtes, das Auskrystallisiren des Salzes ungemein erschwerendes Verhalten („erfrorene Soolen“). Wenn die Soolen nämlich Bittersalz (und schwefelsauren Kalk) enthalten, so zersetzen sich diese mit dem Chlornatrium zu schwefelsaurem Kali und Chlormagnesium (-Calcium), eine Zersetzung, welche jedoch mit höheren Temperaturen nicht mehr zurückgeht. — Unter allen Umständen bleibt in dem Eis ein Theil, wenn auch kleiner Theil des Salzes zurück, geht also am Gehalt der Soole verloren.

Das zugleich wirksamste, verhältnissmässig wohlfeilste und deshalb verbreitetste Mittel zur Verstärkung der natürlichen schwachen Soolen auf die Siedewürdigkeit ist die Verdunstung an der Luft. Bei den Meer-salinen S. 27, wo der Grund und Boden wenig in Anrechnung kommt und mehr Wind geht, konnte man sich mit flachen Becken begnügen, auf dem Lande hat man den Verdunstungsanstalten eine Form gegeben, welche eine ungleich höhere Leistung ermöglicht. Alles Uebrige, Temperatur etc., gleichgesetzt hängt die Verdunstung von der Ausdehnung der Oberfläche ab, welche das Wasser der Luft darbietet, und von der Lebhaftigkeit des Luftwechsels, denn stehende Luft sättigt sich alsbald mit Wasserdampf und wird dadurch für die weitere Verdunstung unfähig. Bei den gewöhnlichen Salinen genügt man der Bedingung einer möglichst ausgedehnten Oberfläche der Soole dadurch, dass man diese in Tropfen oder als Regen zertheilt der Luftströmung darbietet; der Bedingung des lebhaften Luftwechsels dadurch, dass man dem Soolenregen eine grosse Flächen-ausdehnung bei geringer Dicke giebt und diese Fläche quer über die herrschende Windrichtung stellt. Die Zeit, in welcher die Tropfen die in der Ausübung zulässige, also sehr beschränkte Höhe frei durchfallen, ist jedoch sehr kurz und zwar viel kürzer, als die Zeit, welche die Luftströmung bedarf, um gehörig zu wirken. Der Fall der Soole als Regen müsste daher sehr oft wiederholt werden, bis die Siedewürdigkeit der Soole erreicht ist. Jeder wiederholte Fall setzt aber eine neue Hebung der Soole und jede Hebung einen neuen Aufwand an Kraft, mithin auch an Kosten voraus. Aus diesem Grunde sind die Gradirwerke stets von der Einrichtung, dass sie den Fall der Tropfen künstlich verlangsamen. Ein Gradirbau besteht daher aus drei wesentlichen Stücken: aus einem oberen Soolbehälter, aus welchem die Soole in Tropfen zertheilt herabfließt, aus einem Behälter am Boden zur Aufnahme der herabtröpfelnden Soole und aus einer aus Reisigbündeln regelmässig aufgeschichteten Wand zur Verlangsamung des Falles, den ganzen Höhenabstand zwischen beiden ausfüllend. Auf diese Art fallen die Tropfen in den Reisigbündeln von Zweig zu Zweig und bieten der durchstreichenden Luft hinreichend Zeit zur Verdunstung, so dass die Siedewürdigkeit mit dem dritten oder vierten Falle erreicht wird. Zu diesen drei Hauptstücken kommen noch die „Künste“, d. h. die Maschinen zum Heben der Soolen.

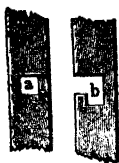
Gradirung:
Grundsätze.

Gradir-
häuser.

Der obere Behälter, der lediglich zur Aufnahme der von den Pumpen kommenden Soole und zu ihrer Vertheilung über die Dornen dient,

ist verhältnissmässig schmal und seicht. Der untere Behälter muss im Gegentheil sehr breit sein, weil sonst der Wind die Tropfen zu leicht über ihn hinausweht, er muss aber auch sehr geräumig sein, weil er zugleich als Vorrathsbehälter dient. Den Raum zwischen beiden nimmt eine Zimmerung von Balken ein, welche den oberen Behälter, den Soolkasten, trägt und zur Aufnahme des Reissigs bestimmt ist. Sie bedarf für diese Zwecke hinreichende Stärke, muss aber ausserdem durch feste Verbindung und Verstrebung der Hölzer dem Gradirbau im Ganzen Beständigkeit und Halt gegen den zuweilen sehr beträchtlichen Druck des Windes geben. — Je schlichter das Reissig aufeinander liegt, um so mehr wird es der Vertheilung der Soole entgegenwirken und geneigt sein, die Tropfen zu Strahlen zu sammeln. Reissig von unregelmässigem, sperrigem Wachsthum ist daher allein geeignet, weshalb man allgemein dem Schwarzdorn (*Prunus spinosa*) den Vorzug giebt. Insofern spricht man schlechtweg von „Dornen“ und „Dornenwand“. Dabei kommt noch sehr viel auf das lockere oder dichte Aufschichten der Dornen an, wobei man sich lediglich durch die Erfahrung kann leiten lassen. Die senkrecht stehenden Balken, zwischen denen man die Dornen einschichtet, die „Dornsäulen“, halten die Dornwand in der richtigen Lage nach der Seite. Wollte man aber die Dornen in einer ununterbrochenen Schicht in der ganzen Höhe der Dornwand aufstapeln, so würde das Gewicht des hohen Stosses die unteren Lagen dichter zusammendrücken, als dem Zweck gegenüber zulässig ist. Der Raum zwischen den Dornwänden ist daher stets der Höhe nach durch eingelegte Latten in Fächer getheilt, auf welchen die Dornen aufliegen. Die Dornen werden wegen dem sogenannten Dornenstein (s. u.) öfter unbrauchbar und müssen daher von Zeit zu Zeit ausgewechselt werden; man legt daher die Latten für diesen Zweck so ein, wie in Fig. 20,

Fig. 20.



mit dem einen Ende in *a* eingesteckt, mit dem anderen in den winkelrechten Ausschnitt *b* eingelegt. Die Dicke der Dornwand ist nicht willkürlich, sie richtet sich vielmehr einigermaassen nach der natürlichen Länge der Dornen oder Dornenbündel. Auch bei der einfachsten Form der Gradirbaue besteht die Dornwand stets aus zwei Schichten nebeneinander, ist also in Wahrheit eine doppelte, obwohl der Gradirbau dann nach dem herrschenden Sprachgebrauch ein „einwändiger“ heisst, im Gegensatz zu dem ebenfalls gebräuchlichen „zweiwändigen“ aus vier Schichten oder Dornlängen. Die Gradirbaue beiderlei Art bestehen danach aus zwei völlig symmetrischen Längshälften. Für Gradirbaue jeder Art gilt die feste Regel, die durch die Dornsäulen und sonstiges Gebälk anfangs entstehenden Lücken durch kürzere Dornen auszufüllen („ausfrisiren“); es entstehen dadurch ununterbrochene Dornflächen, die man durch Beschneiden in der Art schlichtet, dass alle Enden möglichst in eine Ebene fallen. Es ist ferner nothwendig, diesen ebenen Aussenflächen der Dornwände eine Neigung nach innen, eine „Dossirung“ ($\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{18}$ der Höhe), zugleich aber auch den Dorn-

schichten selbst eine schwache Neigung gegen den Horizont zu geben (von beiläufig $\frac{1}{6}$ der Länge). Die Neigung der Aussenfläche bewirkt, dass die Tropfen während ihres Falles nicht so leicht über die Dornen hinausgerathen, die Neigung der Dornen selbst, dass die Dornen ihren Weg vorzugsweise an der Aussenfläche der Wände suchen.

Gradir-
häuser;

Aus baulichen Gründen sowie aus Gründen des Betriebes hält man sich bei den Gradirbauten innerhalb der Höhe von etwa 9 bis 16 Meter, und es muss eine ausreichende Wirksamkeit der Dornfläche durch die Erstreckung in der Länge sowie durch die Zahl der Gradirbaue eingebracht werden. Die Länge ist denn auch häufig sehr bedeutend. Sie beträgt in Kösen z. B. 547 Meter, in Schönebeck 1838 Meter oder $\frac{1}{4}$ geogr. Meile, in Artern beinahe ebensoviel. Die Dicke der doppelten Dornwand beträgt unten 5 bis 7 oben 3 bis 5 Meter.

Ausdeh-
nung.

Bei der Art, wie man die Soole durch die Dornen gehen lässt, kommt es zu gleicher Zeit auf möglichste Verdunstung, aber auch darauf an, so wenig wie möglich Soole durch den Wind zu verlieren, ein Verlust, der auch bei der grössten Vorsicht noch immer beträchtlich genug ausfällt. Nun ist aber einleuchtend, dass, wenn die Soole gleichmässig durch die ganze Dicke der Dornwand rinnt, die Verdunstung auf der Seite des Windes gut, aber auf der entgegengesetzten Seite um so schlechter vor sich gehen wird, weil der Wind dort erst hingelangt, wenn er mit Wasserdampf fast gesättigt ist. Lässt man dagegen die Soole auf der Windseite allein herabgehen, so wird die Verdunstung wenig schwächer sein, aber die gegenüberstehende Seite wird den Dienst leisten, die von dem Wind fortgeführten Soolentheile grösstentheils wieder zu sammeln. In diesem Sinne ist es förderlich, immer auf der Windseite zu arbeiten, und sobald der Wind wechselt auch die Soole auf der entgegengesetzten Seite aufzugeben. Dieser Wechsel mit dem Aufgeben der Soole muss natürlich rasch und mit einem einzigen Griff für den ganzen Gradirbau auf einmal geschehen. Die dazu dienende Vorrichtung ist die „Geschwindstellung“.

Vertheilung
der Soole.

Abgesehen von dem Wechsel in der Zulassung bleibt die ausreichende und gleichmässige Vertheilung der Soole über die Längenerstreckung der Dornwand eine unerlässliche Forderung. Zu dem Ende pflegt man die Soole, ehe sie auf die Dornwände gelangt, in schmale etwa 1 Meter lange Tröge zu lassen, welche auf beiden Seiten des Soolkastens gereiht liegen, sogenannte „Tröpfeltröge“, Fig. 21. Die Ränder dieser Tröge sind mit einer Reihe von Einschnitten versehen, so dass die aus denselben

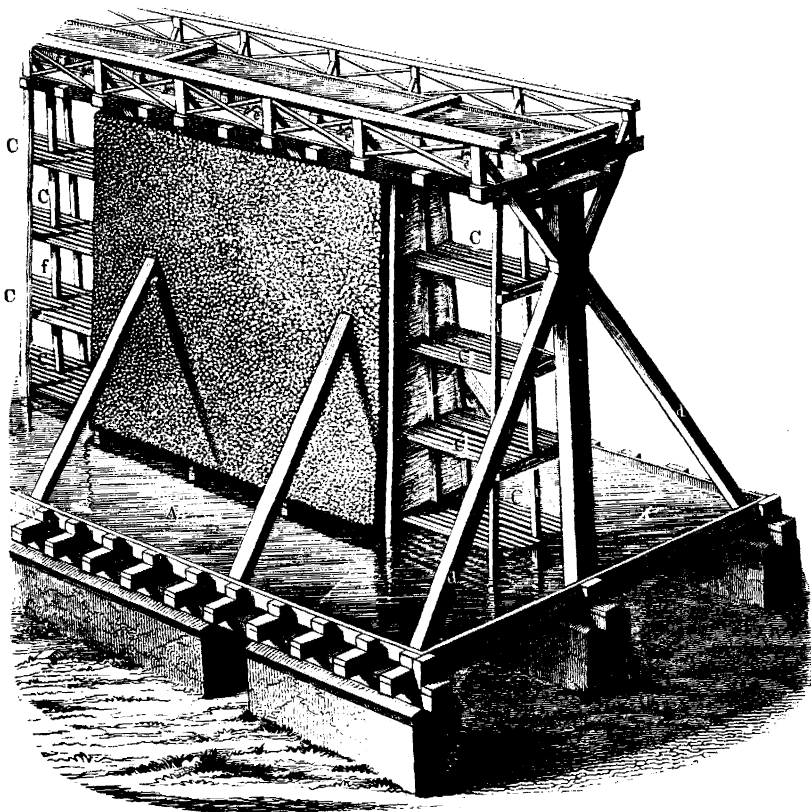
Fig. 21.



überlaufende Soole in ebenso vielen dünnen Strahlen auf die Dornen gelangt, wo sie sie dann weiter in Tropfen vertheilen.

Die Fig. 22 giebt den einwändigen Gradirbau der ehemaligen Saline Salzhausen im Hessischen mit Flächengradirung wieder: *A* ist der

Fig. 22.



untere Behälter, *B* ist die Dornwand, *CC* das zu beiden Seiten derselben blossgelegte Gerüst mit den Dornsäulen *ff* und den Lattenfächern; *d, d, d* sind die Streben zur Sicherstellung gegen den Druck des Windes; *D* ist der Soolkasten mit den zur Vertheilung der Soole dienenden Hähnen *e, e*. Unmittelbar unter diesen Hähnen befinden sich die (der Deutlichkeit des Ganzen wegen hier weggelassenen) Tröpfeltröge mit der Geschwindstellung. Die Einrichtung der letzteren geht aus Fig. 23 und Fig. 24 hervor. Die Soole läuft durch die nur an der einen Langseite des Soolkastens *A* angebrachten Hähne *d, d* aus diesem ab und zwar entweder unmittelbar auf die Tröpfeltröge *aa* und darin weiter vertheilt auf

die Dornen (Fig. 23); oder die aus den Hähnen abfliessenden Strahlen werden von den kleinen Trögen *c* aufgefangen, und von da durch die

Gradir-
häuser;

Fig. 23.

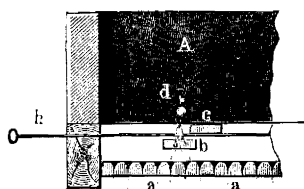
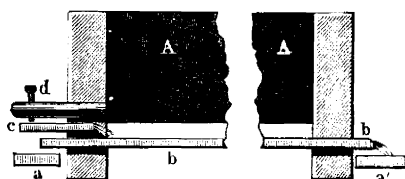


Fig. 24.



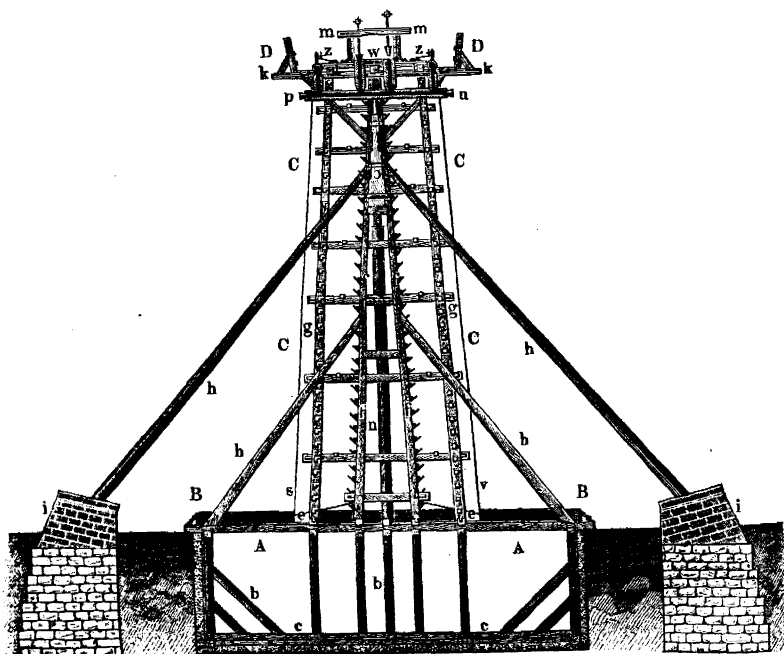
unter der Breite des Soolkastens durchgehenden Rinnen *bb*, dem Tröpfeltrog *a'* und somit der Rückseite der Dornen zugeführt (Fig. 24). Ob die Soole auf der vorderen oder hinteren Fläche der Dornen niedergeht, hängt daher ganz von der Stellung der Auffangetröge *c* ab und diese Stellung kann mit einem einzigen Ruck an einem Hebel verändert werden, da die ganze Reihe der Zwischentröge *c* auf einer langen mit diesem Hebel verbundenen Latte *h* befestigt ist.

Fig. 24 ist der Querschnitt eines Schönebecker Gradirhauses mit cubischer Gradirung: *A* grosser Soolbehälter unter dem Boden des Gradirbaues, *B* flacher darüber befindlicher Behälter zum Auffangen der von der Dornwand herabtröpfelnden Soole, *b* Verstrebungen beider, *c* kleinere Streben, *hh* Sturmsstreben mit den Strebeböcken *i* zum Aufrechterhalten des Baues, *C* Zimmerung für die Dornwand mit den inneren Dornsäulen *ff* und den äusseren *eg* mit den verschiedenen Einschnitten und Auflagen für die Latten der Dornwand; *k* Soolkasten mit der Geschwindstellung. Die Einrichtung der letzteren ist von der der Fig. 23 und 24 abweichend. Die Soole fliesst durch die mit Stöpseln in *mm* versehenen Fallröhren bei *w* in das quergelagerte Rohr *pu* unter dem Soolkasten, aus welchem sich wieder vor diesem Kasten die Steigröhren *zz* erheben; aus diesen gelangt die Soole durch Hähne mittelst kleiner Rinnen in die Tröpfeltröge, von denen je zwei die innere und je zwei die äussere Fläche der Dornen bestreichen. Schliesst man jene Fallröhren, so steht der Soolenlauf der einen Seite, schliesst man diese, so steht der der anderen Seite still.

Bei den verschiedenen Salinen finden bei manchen Einzelheiten in Arten der. herkömmlicher Weise verschiedene abweichende Einrichtungen statt. Oft findet man die breiten unteren Soolbehälter mit einem Bretterdach gegen den Regen bedeckt. In diesem Falle sammelt sich die von den Dornen herabtröpfelnde Soole auf dieser Bretterbedeckung und rinnt auf der geneigten Fläche derselben herab, ehe sie in den darunter befindlichen Behälter gelangt. Es setzt sich daher die Gradirung der Dornwände auch noch auf dieser Dachfläche als sogenannte „Pritschen-gradirung“ fort.

Ueber die Vortheile der Flächengradirung gegen die cubische ist viel gestritten und nicht wenig versucht worden, doch scheint sich ein entschiedener Vortheil nach der einen oder anderen Seite nicht zu ergeben. Bei der cubischen Gradirung hat die Luftströmung die als Regen

Fig. 25.



niedertropfende Soole in einer dickeren Schicht zu durchdringen; er wird daher am Ende seines Weges, wo er schon sehr viel Wasserdampf aufgenommen hat und seine Temperatur durch die Verdunstung schon sehr gesunken ist, nicht mehr die Wirkung haben wie anfangs, die Wirksamkeit wird nicht mit der Dicke der benässen Dornwand zunehmen, oder doch einen rascheren Durchgang der Luft, also stärkeren Wind voraussetzen. Dazu kommt, dass erfahrungsmässig der Verlust an Soole bei der cubischen Gradirung ungleich grösser ist, als bei der Flächengradirung. Wenn daher auch bei jener für gleiche Zeit mehr Wasser verdunstet wird, so steht dem ein erheblicher Nachtheil zur Seite. Was von der cubischen Gradirung gilt, findet in erhöhtem Masse für die Gradirung mit zwei Wänden Anwendung, der Wind wird in der zweiten Wand noch unwirksamer ankommen und die Luftströmung, eben weil sie doppelte Dornwände durchdringen muss, gehemmt und verlangsamt; also auch hier wird die Verdunstung keineswegs im Verhältniss der Mächtigkeit der benässen Dornsicht fortschreiten. Dagegen ist bei Doppelwänden, wo man nur

drei Flächen höchstens benässt, der Verlust an Soole weit geringer als bei der cubischen.

Herkommen und Gewohnheit, zum Theil auch Mangel oder Reichlichkeit der zur Verfügung stehenden Soole, entscheiden über die Wahl der Gradirweise, keine ist als die ausschliesslich beste oder schlechte aufzufassen. Unter allen Umständen dagegen liegt es in der Hand der Leitung des Gradirbaues, den Zufluss der Soole zu regeln und stets der Einrichtung, namentlich aber auch dem jedesmaligen Zustande der Witterung anzupassen, und zwar ist es nicht bloss die Richtung, sondern auch die Menge der den Dornen zugeführten Soole und ihr Verhältniss zur Verdunstung, um welche es sich bei der Leitung des Verfahrens im Wesentlichen handelt.

Der nächste Zweck und der nächste Erfolg der Gradirung ist die Anreicherung der Soole, die Verdunstung von Wasser, aber sie ist nicht der einzige, es finden noch andere ziemlich eingreifende Veränderungen in der Mischung der Soole statt. Mit dem Wasser verdunstet die freie Kohlensäure (S. 47), mit dieser verlieren die kohlensauren Erden (Kalk, Bittererde, Eisenoxydul etc.) ihr Lösungsmittel, sie werden herausfallen; ebenso wird das schwerlöslichste Salz der Soole, der schwefelsaure Kalk, durch den Wasserverlust sich nach und nach abscheiden; es geschieht dies stets in krystallinischer Form. Diese Stoffe setzen sich theils als Schlamm in den Behältern, zum bei weitem grösseren Theil aber als Krusten auf den Dornen selbst ab, dieselben dicker und dicker einhüllend, bis zuletzt die Zwischenräume ganz ausgefüllt sind. In diesem Zustande entsprechen die Dornen natürlich ihrem Zwecke nicht mehr, der Betrieb muss eingestellt und die unbrauchbar gewordenen Dornenwände durch frische ersetzt werden. Bei verschiedenen Salinen tritt dieser Zeitpunkt nach sehr ungleicher Betriebsdauer, immerhin erst nach mehreren Jahren, ein. Die incrustirten Dornen sieht man häufig in Gärten und Anlagen zur Verzierung verwendet; sie sind unter dem Namen „Dornstein“ bekannt. Die nachstehende Uebersicht des chemischen Bestandes der Dornsteine (S. 60) giebt ein sehr klares Bild obiger Ausscheidungen der Soole beim Gradiren.

Gradirung:
Wirkung
der.

Dornstein.

	Schönebeck			Dürrenberg			Kösen			
	1. Fall	2. Fall	3. Fall	1. Fall	2. Fall	3. Fall	1. Fall	2. Fall	3. Fall	4. Fall
Kohlensaurer Kalk . . .	80,07	0,02	0,43	0,48	0,26	0,09	3,41	0,60	0,54	0,47
Kohlensaure Bittererde .	1,98	0,29	0,26	0,10	0,05	0,06	—	—	—	—
Eisenoxyd u. Thonerde .	1,51	0,19	0,04	0,11	0,07	Spur	0,15	0,11	0,07	0,06
Schwefelsaurer Kalk . .	3,87	75,91	76,31	76,83	77,26	77,88	75,03	77,57	76,72	75,32
Schwefelsaure Bittererde	—	—	—	—	—	—	—	Spur	—	—
Schwefelsaures Kali . .	0,87	0,53	0,49	0,46	0,54	0,31	0,07	0,12	0,24	0,16
Schwefelsaures Natron .	1,70	0,15	0,16	0,15	0,12	—	—	—	—	—
Gebundenes Wasser . .	4,68	20,38	21,12	21,15	21,14	21,14	20,39	20,92	20,91	20,67
Chlornatrium	1,96	1,39	0,86	0,12	0,17	0,34	0,20	0,24	0,83	2,11
Chlorkalium	—	—	—	—	—	—	0,48	0,22	0,43	0,85
Chlormagnesium	—	—	—	—	—	—	—	—	0,10	0,12
Kieselerde	1,62	0,84	0,25	0,15	0,16	0,17	0,27	0,23	0,15	0,23
Organische Substanz . .	1,74	0,31	0,06	—	—	—	—	—	—	—
Summa . . .	100,00	100,01	99,98	99,99 *)	99,99 **)	99,99	100,00	100,01	99,99	99,99

*) Nebst 0,44

**) „ 0,22

} schwefelsaurer Thonerde.

	V i r c k				G. Bischof	
	Sülz (Mecklenburg)				Nau- heim	Werl
	4. Fall	5. Fall	6. Fall	7. Fall		
Kohlensaurer Kalk . . .	—	—	—	—	98,82	94,31
Kohlensaure Bittererde .	—	—	—	—	0,12	1,35
Eisenoxyd u. Thonerde .	—	—	—	—	0,12	2,43
Schwefelsaurer Kalk . .	69,98	66,76	67,02	66,11	—	—
Schwefelsaure Bittererde	—	—	—	—	—	—
Schwefelsaures Kali . .	0,30 *	0,30 *	0,27 *	0,32 *	—	—
Schwefelsaures Natron .	—	—	—	—	—	—
Gebundenes Wasser . .	26,92	31,38	29,65	31,09	—	—
Chlornatrium	2,80	1,56	3,05	2,47	—	—
Chlorkalium					—	—
Chlormagnesium	—	—	—	—	—	—
Kieselerde	—	—	—	—	0,14	1,91
Organische Substanz . .	—	—	—	—	—	—
Summa . . .	100,00	100,00	99,99	99,99	100,00	100,00

* Schwefelsaurer Strontian.

Die Schönebecker Soole, die Kohlensäure und deren Verbindung mit den Erden enthält, setzt bei dem ersten Falle ganz vorzugsweise diese letztere mit sehr wenig schwefelsaurem Kalk, in der Folge in gleichem Schritt schwefelsauren Kalk mit Spuren von kohlensaurer Erden ab. Soolen wie die Dürrenberger setzen sofort gewässerten schwefelsauren Kalk ab. Soolen wie die Köseener stehen in der Mitte. Der schwefelsaure Kalk ist stets mit Wasser (2 Aeq.) wie im Gyps verbunden. Die Bildung des Dornsteines ist sonach eine wahre und wichtige Reinigung der Soole. Das Kochsalz selbst, wie man sieht, geht nur in sehr unerheblicher Menge in den Dornstein ein. Von der Aenderung im chemischen Bestand der Soolen im Verlauf der Gradirung giebt die Analyse derselben S. 62 bis 63 genauere Rechenschaft. Wie die Dornsteine ein Bild von den aus der Soole ausgeschiedenen Stoffen geben, so stellen die Analysen der gradirten Soole das Verhältniss der zurückgebliebenen Stoffe, namentlich aber auch den Fortschritt in dem Gehalt der Soole von Fall zu Fall dar.

	Schönebeck				Dürrenberg			Kösen			
	1. Fall	2. Fall	3. Fall	4. Fall	1. Fall	2. Fall	3. Fall	1. Fall	2. Fall	3. Fall	4. Fall
Chlornatrium *)	15,48	19,09	23,54	25,16	10,57	15,74	21,98	8,52	13,17	19,89	25,81
Chlormagnesium	0,14	0,15	0,19	0,63	—	—	—	—	—	—	—
Schwefelsaurer Kalk . .	0,49	0,46	0,38	0,17	0,61	0,58	0,47	0,54	0,55	0,38	0,24
Schwefelsaure Bittererde	0,11	0,23	0,23	0,61	0,06	0,08	0,16	0,22	0,32	0,46	0,63
Schwefelsaures Kali . .	0,23	0,28	0,36	0,55	0,08	0,14	0,16	0,06	0,07	0,10	0,16
Schwefelsaures Natron .	—	—	—	—	—	—	—	0,05	0,07	0,15	0,14
Kohlensaurer Kalk und Bittererde	—	—	—	—	0,01	Spur	Spur	0,01	Spur	Spur	—
Summa der Salze *)	16,45	20,21	24,71	27,12	11,52	16,81	23,12	9,40	14,18	20,99	26,98
Wasser	83,55	79,79	75,29	72,88	88,48	83,19	76,88	90,60	85,82	79,01	73,02
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

*) In der ursprünglichen Soole 11,10 (Schönebeck); 8,39 (Dürrenberg) und 4,9 (Kösen).

	A. Virck, Sülz in Mecklenburg							Gradirte Soolen.
	Gemischte Soole des Behälters	Gradirte Soole						
		1.	2.	3.	4.	5.	6.	
Chlornatrium	4,24	5,45	8,48	9,51	12,44	15,44	19,24	
Chlorkalium	0,07	0,09	0,15	0,18	0,22	0,22	0,23	
Chlorcalcium	0,61	0,56	0,61	1,05	1,53	1,67	2,02	
Chlormagnesium . .	0,39	0,45	0,55	0,80	0,91	1,21	1,32	
Schwefelsaurer Kalk .	0,10	0,14	0,19	0,27	0,28	0,33	0,25	
Summe der festen Theile	5,41 *)	6,70	9,97	11,82	15,38	18,87	23,08 †)	
Wasser	94,39	93,30	90,03	88,18	84,62	81,13	76,92	
Specifisches Gewicht	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00 ⁰	100,00	
		1,0507	1,0761	1,0885	1,1183	1,1478	117,64	

*) Mit 0,003 Eisenoxyd und 0,0002 Kieselerde.

†) Mit 0,02 schwefelsaurem Strontian.

Der schwefelsaure Kalk nimmt mit der Gradirung ab, schwefelsaure Bittererde und schwefelsaures Kali nehmen zu, am bedeutendsten natürlich das Chlornatrium, um 4 bis 6 Proc. jedesmal. Aus der fortschreitenden Anreicherung von Fall zu Fall lässt sich annähernd die mittelst des Gradirens aus der Soole bewältigte Wassermasse berechnen. Sie ergibt sich in der That aus den Zahlen der Tabelle wie folgt:

	Verdunstung von Wasser bei dem :						
	1. Fall	2. Fall	3. Fall	4. Fall	Zusammen		
	Centner	Centner	Centner	Centner	Centner		
Auf 100 Centner Salz . .	293	113	90	36	532	Schönebeck	
" " " " " "	324	273	158	—	754	Dürrenberg	
" " " " " "	376	395	228	106	1705	Kösen	
Auf die jährliche	565,000	1,783,000	689,000	550,000	219,000	3,241,000	Schönebeck
Production von	293,000	997,000	842,000	486,000	—	2,325,000	Dürrenberg
Centner Salz	51,500	528,000	213,000	123,000	57,000	921,000	Kösen

Leistung der
Gradirung.

Diese Werthe sind nicht die der Wirklichkeit, denn sie beruhen auf der willkürlichen Voraussetzung, dass kein Salzverlust statt gehabt und dass die Löthigkeit der Soole nach jedem Fall das ganze Jahr genau dieselbe gewesen wäre, wie zur Zeit der Beobachtung. Es finden im Gegentheil mehr oder weniger erhebliche Abweichungen statt, aber die Zahlen erweisen immerhin die bedeutende Abnahme der Verdunstung mit fortschreitender Anreicherung der Soole, die im Wesentlichen wahr bleibt, sowie die ungeheure Masse des verdunsteten Wassers. Die letztere geht bestimmter aus dem jährlichen Betriebsresultat der Gradirung in folgenden beiden Salinen hervor:

In den Soolen:	Kolberg		Artern	
	Wasser Ctr.	Rohsalz Ctr.	Wasser Ctr.	Rohsalz Ctr.
Zur Gradirung gegeben	1,250,000	74,600	1,687,000	60,000
Von der Gradirung gekommen . .	351,000	62,400	193,300	42,860
Verdunstet (Unterschied)	899,000	12,200	1,493,700	17,140

Was die Leistung der Gradirhäuser betrifft, so wird diese (im Durchschnitt von 10 bis 20 Jahren) auf nachstehenden preussischen Salinen angegeben wie folgt, und zwar sowohl in Bezug auf die erzielte Anreicherung der Soole, als auch auf das Verhältniss der Ausdehnung der Dornwand zu dem Betrage der Verdunstung. Dabei ist zu bemerken, dass man herkömmlicher Weise in den Salinen die Verdunstung stets auf die einfache Fläche, also auf den senkrechten Durchschnitt oder Aufriss der Dornwand zu beziehen pflegt, gleichviel, ob die Gradirung ein- oder zweiwändig eingerichtet ist.

	Löthigkeit der ursprüng- siede- lichen würdigen Soole		1 Q.-M. Auf- riss der Dornwand, verdunstete Cubikmeter Wasser	Verdunstung der schlech- testen Gra- dirjahre (die günstigsten = 1,000)
Schönebeck	12,06	25,00	7,23	0,652
Dürrenberg	8,39	23,00	8,83	0,579
Kolberg	5,33	15,52	5,88	0,502
Kösen	5,05	25,40	11,40	0,628
Neusalzwerk	10,12	20,96	5,55	0,841
Königsborn	4,47	16,21	8,42	0,751

Man sieht daraus, dass die Grösse der Verdunstung sehr von der Oertlichkeit abhängt, in Neusalzwerk z. B. halb so gross ist als in Kösen. Einiges mag die Einrichtung und der Zustand der Dornwände beitragen, den grössten Einfluss übt jedoch die Lage, Zugänglichkeit für den Wind u. s. f. Auch ändert sich wie aus der letzten Columnne hervorgeht, der Betrag je nach der Gunst oder Ungunst der Witterung bei ein- und derselben Saline sehr beträchtlich; er ist oft in einem Jahr doppelt so gross als in einem andern.

Man begnügt sich nicht immer mit drei oder vier Fällen, sondern geht oft bis zu sechs und mehr, aber bis zu welchem Punkte man im gegebenen Falle zu gehen hat, bei welcher Stärke man die Soole für siedewürdig anzusprechen hat, ist eine von verschiedenen Bedingungen abhängige Frage. Insofern der Betrag der Verdunstung mit der zunehmenden Stärke der Soole rasch fällt, giebt es eine Stärke, bei der die Abscheidung des Wassers durch Gradirung Kosten und Arbeit nicht mehr lohnt, sondern theurer kommt, als die Verdunstung durch Brennstoff; dies wäre im Allgemeinen der Grad der Siedewürdigkeit. Dieser Punkt ist nicht der der gesättigten Soole, er tritt immer früher ein als die Sättigung, und zwar aus einem Grunde, der sehr zu Ungunsten der Gradirung spricht, nämlich wegen des Verlustes an Soole. Beim Niederfallen von Dorn zu Dorn zerstiebt ein Theil derselben zu feinen Sprühtröpfchen — sei es durch den Fall, durch den Wind oder durch beides — und wird über die Dornen und den unteren Soolbehälter hinausgetrieben. Dieser verloren gehende Theil enthält um so mehr Salz, der Salzverlust ist also um so grösser, je mehr die Soole gradirt ist; er nimmt ausserdem mit der Höhe der Gradirbaue, mit der Stärke des Windes zu und ist am grössten, wenn der Wind senkrecht auf die Dornenfläche gerichtet ist. Erfahrungsmässig ergab sich der Gradirverlust überall sehr beträchtlich, in den oben genannten preussischen Salinen (vergl. auch Tabelle S. 64) z. B. wie folgt:

	Gradirverlust an Rohsalz in Procenten der ursprünglichen Soole	
		Siede-
Schönebeck	16,54	19,81
Dürrenberg	19,90	24,84
Kolberg	15,63	18,52
Kösen	22,53	28,99
Neusalzwerk	25,06	33,45
Königsborn	19,59	24,36

Man treibt die Gradirung aus diesen Gründen niemals bis zur vollen Sättigung der Soole, sondern behandelt nach Massgabe der Umstände die Soole bei 15, bei 20, höchstens 25 Proc. als siedewürdig (Tabelle S. 64).

Mängel des
Gradirens.

Die Umständlichkeit des Gradirens, die Unsicherheit, die Kostspieligkeit in Bau und Unterhaltung der Gradirhäuser, endlich der selbst unter günstigen Umständen sehr bedeutende Verlust an Salz, der sich immerhin auf Tausende von Centnern jährlich beläuft, sind gewichtige Einwände gegen diese Art der Anreicherung und haben das Gradirverfahren von jeher mehr als ein nothwendiges Uebel erscheinen lassen. Auf der anderen Seite gab die Erfahrung an die Hand, dass die Soolen in der Tiefe und in der Nähe der Salzlager ungleich reichhaltiger angetroffen werden, als in ihrem weiteren Verlaufe bis zu Tage, wo sie sich vielfach durch Vermischung mit süßem Wasser verdünnen; sie zeigte damit eine Richtung an, nach welcher jenes Uebel von der Wurzel aus und mit grossem Vortheil gehoben werden kann. Man war um so mehr darauf hingewiesen, diese Richtung zu verfolgen, als zu gleicher Zeit die dazu erforderlichen früher sehr unzuverlässigen Hilfsmittel durch ihre Vervollkommnung begonnen hatten, einen vortrefflichen Anhalt zu bieten: nämlich die Kunst, Bohrlöcher abzuteufen, in Verbindung mit den erweiterten geologischen Kenntnissen. Die Technik des Bohrens hat namentlich durch das Aufkommen der artesischen Brunnen eine bedeutende Ausbildung erlangt. Die geologische Vergleichung des Vorkommens an verschiedenen Orten entwickelte eine allgemeine Erkenntniss der Lagerung des Steinsalzes und ihrer Beziehungen, damit stieg aber die Sicherheit in dem Schluss vom Allgemeinen auf den einzelnen Fall viel. Das Zusammenwirken dieser Umstände konnte nicht verfehlen, einen mächtigen Umschwung in dem Salinenwesen zu Wege zu bringen, der darauf hinausgeht, das Gradirwesen durch Erbohrung von starken, womöglich siedewürdigen Soolen ganz zu umgehen. An einer grossen Zahl Salinen hat sich diese wichtige Aenderung bereits und zwar mit entschiedenem Erfolg vollzogen, an vielen anderen ist sie beabsichtigt oder im Angriff; sie wird ohne Zweifel, mit einer freieren wirthschaftlichen Bewegung in der Salzerzeugung, das Gradirverfahren gänzlich abthun.

Erbohrte Soolen.

Beim Abteufen eines Bohrloches kann es kommen, dass eine bereits erbohrte stärkere Soole mit grösserer Teufe wieder abnimmt, dieser Wechsel kann sich selbst mehrmal wiederholen, so in Dürrenberg, wo sich ergab

Stärke der Soole:	4,4	2,9	4,9	2,5	9,3	19,2	16,6
Meter Teufe:	12	23	96	145	310	322	334

Doch nimmt auch hier im Allgemeinen die Stärke der Soole mit der Teufe zu. Ist man mit dem Bohrloch soweit niedergegangen, dass eine Soole von siedewürdiger Stärke auf die Dauer erfolgt, so kann man sich

darauf beschränken. Zuweilen gelingt es nicht wegen unerwarteter Mächtigkeit der überlagernden Schicht, den Salzstock zu erreichen; so in Dürrenberg bei fast 400 Meter, in Neusalzwerk bei fast 700 Meter. Als Regel und der Sicherheit wegen sucht man jedoch das Bohrloch auf den Salzstock niederzubringen und auf einige Meter Tiefe in denselben herabzugehen. In diesem Falle ist man einer gesättigten Soole gewiss, oder nahe so. So war der Erfolg in Artern und Schöningen (Braunschweig), wo man früher 4 procentige, in Kissingen, wo man fast $2\frac{1}{2}$ procentige Soole verarbeitete, und an vielen anderen Orten. Da man um siedewürdige Soole zu erzielen in der Regel auf erhebliche Teufe niedergehen muss, 150 bis 300 Meter, so ist es um so schätzenswerther, dass die natürlichen Umstände der lästigen und sehr viel Kraft erfordernden Aufgabe überheben, die Soole auf diese Höhe zu fördern. Es setzt nämlich unter allen Umständen einen hinreichenden Zufluss von süßem Wasser voraus, um die Soole überhaupt zu erzeugen. Das dem Bohrloch zufließende süße Wasser bildet durch Auflösen allmählich ein Becken in dem Steinsalz, einen „Sumpf“, an dessen Boden sich die schwere gesättigte Soole ansammelt. Das süße, obenaufschwimmende Wasser, aus den oberen Schichten zuströmend, übt nun einen Druck auf die Oberfläche des Sumpfes aus und nöthigt die Soole, in den eintauchenden Röhren des Bohrloches auf eine diesem Druck entsprechende Höhe, bis zur Herstellung des Gleichgewichtes, aufzusteigen. Die Soole wird natürlich nach dem hydrostatischen Gesetze nicht so hoch steigen als die drückende Wassersäule, sondern nach Massgabe ihrer grösseren Schwere eine geringere Höhe einnehmen. Ist die Dichte des Wassers z. B. 1,000 und die der Soole 0,842 und die drückende Wassersäule 300 Meter, so wird sich die Soole nur auf 252,6 Meter erheben, sie muss durch Kunst noch auf $300 - 252,6 = 47,4$ Meter, oder überhaupt bis zur Mündung des Bohrloches gefördert werden, wenn der Druck des süßen Wassers nicht bis dahin reicht. Ist kein natürlicher Zufluss von Wasser vorhanden, so ist solches künstlich durch das Bohrloch zuzuführen. Das Steigen der Soole im Bohrloch setzt übrigens jederzeit voraus, dass der Sumpf geschlossen ist, d. h. auf keinem andern Wege als durch das Bohrloch Verbindung nach aussen besteht.

Um das Bohrloch rein und offen zu erhalten, ist es in den meisten Fällen nothwendig, demselben ein Futter von Röhren zu geben, namentlich wenn man Nachfallen von losem Gestein, Eindringen von wildem Wasser und dergleichen zu befürchten hat. Am dauerhaftesten sind kupferne, etwa 8 bis 10 Millimeter starke Röhren. Eiserne Röhren werden leicht angegriffen und das Auswechseln ist sehr kostspielig und mühsam. Ist die Zuführung von süßem Wasser nothwendig, so leitet man dieses zwischen dem Röhrenfutter des Bohrloches und den Pumpröhren nieder. Wenn man zwei oder mehrere Bohrlöcher abteuft — eine Massregel, die sich wegen der Sicherheit und Nachhaltigkeit des Betriebes durchaus empfiehlt — so kann eines zur Zuleitung des Wassers, das andere zur Förderung der Soole mit den Pumpen benutzt werden.

Füttern des
Bohrlochs.

Mängel der
Bohrlöcher.

Die Soolegewinnung durch Bohrlöcher hat neben den sehr bedeutenden Vortheilen auch ihre Schattenseiten. Man hat keinen Einfluss die durch die Förderung der Soole sich ergebende Auswaschung zu regeln, sie findet lediglich nach zufälligen Umständen statt. So kann es kommen, dass die Auswaschungen Verbindungen des Sumpfes nach Aussen bewirken; es kann kommen, dass durch Unterwaschungen die Decke und Wände einstürzen und die Pumpen zertrümmert und unbrauchbar werden; es kann endlich kommen, dass die bei der Auflösung des Steinsalzes zurückbleibenden Gebirgsarten, namentlich wenn mit dem Steinsalz Mergelschichten etc. wechseln, sich so anhäufen und die Wände des Sumpfes dermassen verkleiden, dass das Wasser nicht mehr gehörig zum Steinsalz gelangen kann und mithin keine starke Soole mehr gebildet wird. In allen diesen Fällen tritt Gefährdung des Betriebes und Ungangbarwerden des Bohrloches ein. Auch ist der Betrieb von Bohrlöchern einer etwa darauf folgenden Gewinnung von Steinsalz durch Bergbau entschieden ungünstig.

Die aus den Bohrlöchern geförderte Soole ist meistentheils trübe und bedarf einer längeren Ruhe in den Soolebehältern, um sich für das Versieden gehörig zu klären.

Der Siedebetrieb.

Die siedewürdigen Soolen, wie sie auf den verschiedenen Wegen gewonnen werden — durch Gradiren, direct aus Bohrlöchern, durch Sinkwerke oder durch Auflösen von Steinsalz — enthalten immer noch eine sehr beträchtliche Menge Wasser, $\frac{3}{4}$ bis $\frac{5}{6}$ ihres Gewichtes, sowie eine mehr oder weniger erhebliche Beimengung von anderweitigen Stoffen neben dem Hauptbestandtheile, dem Chlornatrium. Um daraus das unter dem Namen „Kochsalz“ bekannte Erzeugniss herzustellen, ist die Abscheidung wenigstens von dem grössten Theil jener beigemengten Stoffe, sowie des ganzen Betrages an Wasser erforderlich. Letzteres geschieht durch Anwendung künstlicher Wärme, also von Brennstoff.

Bildung der
Salzkry-
stalle.

Das Einsieden der Soolen hat den unmittelbaren Zweck, das Kochsalz durch Krystallisation in fester Form zu gewinnen. Insofern nun der massgebende Bestandtheil des Kochsalzes das Chlornatrium ist, ist auch das Auskrystallisiren des Kochsalzes von den eigenthümlichen Eigenschaften des Chlornatriums bedingt; das Eigenthümliche in der Technik des Salzsiedens und das Abweichende von anderen ähnlichen Processen liegt zumeist darin begründet. Insofern das Chlornatrium in der Siedhitze kaum löslicher ist, als bei niederen Temperaturen, lässt sich das Kochsalz nicht durch Erkalten von bis zur Sättigung eingesottenen Soolen gewinnen. Nur durch fortgesetztes Verdampfen gesättigter Soolen lässt sich das Kochsalz zum Krystallisiren zwingen. Die Ausbildung der Krystalle, ihre Form und Grösse, das was man das „Korn“ des Kochsalzes nennt, ein sehr wichtiger Punkt für die Anwendung, hängt ganz und gar von dem Gang der Verdunstung ab. Die Abscheidung des Koch-

salzes kann nur da stattfinden, wo die Verdunstung des Wassers unmittelbar vor sich geht und die niedrigste Temperatur herrscht, nämlich an der Oberfläche. Dort beginnt die Bildung von Kochsalzkrystallen in Gestalt von kleinen Würfeln, die sich nur in der Masse vergrössern, als

Bildung der Salzkrystalle.

Fig. 26.



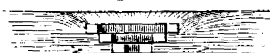
Fig. 27.



Fig. 28.



Fig. 29.



sie sich an der Oberfläche halten. Bei stürmischem Sieden oder rascher Verdunstung werden sie alsbald, von der aufwallenden Soole und der durch die Hitze vom Boden der Siedegefässe aufsteigenden Strömung überspült, untersinken, und weil von der Oberfläche entfernt nicht mehr wachsen. Rasches Verdunsten ist daher der Weg zur Erzeugung von feinkörnigem Salz. Bei gelinder ruhiger Verdunstung halten sich die kleinen Würfel länger an der Oberfläche, sie nehmen zu durch Ansatz von neuen Würfeln und zwar um so mehr, als sich in Folge davon die bekannten treppenförmigen Gestalten, Fig. 26 bis 31, bilden, welche durch

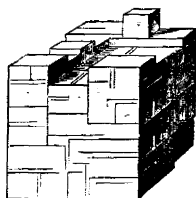
Fig. 30.



Fig. 31.



Fig. 32.



ihre hohle Form lange Zeit schwimmen. Durch Verdunsten gesättigter Soole an der Luft ohne alle künstliche Wärme entstehen geschlossene, aus kleineren Würfeln zusammengesetzte, oft Zoll grosse Würfel, Fig. 32.

In der Ausübung, wo man neben den Bedingungen der langsamen Krystallisation auch dem Aufwand an Zeit Rechnung tragen muss, hat man von jeher das Versieden der Soole in zwei Operationen getrennt: in das Abdampfen der Soole bis zum Sättigungspunkt bei vollem Feuer im Sieden, das „Stören“, und in die Krystallisation der gesättigten Soole bei mässiger Temperatur unterhalb des Siedepunktes, das „Soggen“.

Gang des Siedens.

Die das Chlornatrium in der Soole begleitenden Stoffe, die auch bei den gradirten Soolen nur zum Theil beseitigt sind, bringen während des Versiedens Erscheinungen hervor, die auf die Behandlung Einfluss nehmen. Schwerlösliche, wie schwefelsaurer Kalk, oder solche, die während des Siedens unlöslich werden, wie ein Theil der organischen Substanz, kohlensaurer Kalk u. s. f., schlagen sich als Schaum oder als Schlamm nieder, welche von Zeit zu Zeit entfernt werden müssen. Leichtlösliche Stoffe, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorkalium etc., häufen sich mit der fortschreitenden Ausscheidung des Kochsalzes mehr und mehr in der

Gang des
Siedens.

Soole an und geben zuletzt eine daran in dem Grad reichhaltige Soole, dass kein hinreichend brauchbares und weisses Kochsalz mehr daraus gewonnen werden kann. In diesem Zustande wird der Soolenrückstand als „Mutterlauge“ beseitigt und zu anderen Zwecken verwendet. Aus demselben Grunde kann das Kochsalz niemals reines Chlornatrium sein. Man begreift, dass jener Punkt, wo man den Rückstand als Mutterlauge aus den Siedegefässen entfernen muss, bald früher, bald später eintritt, je nach der Beschaffenheit der Soole. Bei manchen süddeutschen Soolen z. B. kann man 2 auch 3 Wochen und darüber fortfahren zu sieden unter regelmässigem Zuschlag von Soole; bei den meisten norddeutschen Soolen dagegen, bei denen das Stören eine wahre Reinigungsarbeit ist, muss man schon, nachdem einige Male Soole nachgeschlagen ist — man sagt, „auf drei vier Werken sieden“, statt drei- viermal nachschlagen — abbrechen.

Die Pfannen.

Die grossen Wassermassen, die man zu verdampfen hat, drängen darauf hin, die untere Fläche der Soole, durch welche sie Wärme empfängt, und die Oberfläche, durch welche sie Dampf abgibt, möglichst zu vergrössern; man zieht also möglichst grosse flache Gefässe, d. i. Pfannen, vor. Flache und seichte Gefässe, wie die Pfannen, entsprechen zugleich den Anforderungen der Arbeit, Herauskrücken von Schlamm, Salz u. s. f. am besten. Die Tiefe der Pfannen ist allgemein dieselbe etwa 40 Centimeter; um so mehr Verschiedenheiten finden aber statt bezüglich der anderen Grössenverhältnisse. Während einige, obwohl seltener, die ganze Länge, andere dreiviertel der Länge zur Breite machen, nehmen die meisten die halbe Länge. Die Boden-, also Heizfläche der Pfannen misst zwischen 75 bis 100 Q.-Meter, in Oesterreich 160, selbst 180 bis 200 Q.-Meter. Die längliche Form passt besser zum Wesen und Zug der Feuerung.

Als Material dient als das wohlfeilste, beim Sieden der Soolen noch hinreichend gut stehende Metall, das Eisen und zwar in der Regel Eisenblech, ausnahmsweise auch Gusseisen. Zu blechnen Pfannen nimmt man $\frac{1}{4}$ Zoll starke Tafeln, die meist 4 Fuss im Quadrate bei 24 Pfund Gewicht besitzen. Die Pfannen müssen im Inneren, der Arbeit wegen und wegen des Ansatzes von Pfannenstein, möglichst glatt sein. Man vernietet daher nicht die übereinander gelegten Kanten der Blechplatten sondern stösst am besten beide Kanten einfach aneinander und nietet sie jede auf einen gemeinschaftlichen untergelegten Blechstreifen. Gusseiserne Pfannen werden mit nach aussen gebogenen Flanschen und Schrauben zusammengesetzt und sind haltbarer als die blechnen bei einem nicht viel grösseren Gewicht. Eine Vergleichung in Berchtesgaden ergab unter gleichen Umständen für zwei gleich grosse Vorwärmfpfannen aus:

	Erhöhung der Temperatur der Soole	Jährliche Unterhaltungskosten	Dauer, Jahre
Blech	18° C.	744 Gulden	12
Gusseisen	24° C.	342 „	23

Es versteht sich von selbst, dass die Pfannen bei der Dünne des

Blech und grossen Bodenfläche sich nicht frei auf den blossen Rändern aufruhend tragen können. Sie bedürfen zahlreicher Unterstützungen, Säulen von Thon oder Gusseisen, gemauerte Pfeiler, Zungen und Theile der Leitung des Feuers, um ihnen Halt zu geben. Diese Stützen sind selbstverständlich gehörig unter der Last zu vertheilen. Unter demjenigen Theile des Pfannenbodens, der unmittelbar über dem Rost und Anprall des Feuers liegt und damit überhaupt die meisten Schwierigkeiten bietet, dem sogenannten „Feuerstück“, sind Stützen nicht anzubringen. Man pflegt daher das Feuerstück mittelst Eisenstäben an den Dachbalken des Sudhauses aufzuhängen und durch mehrfache Lagen übereinander genieteteter Bleche gegen das Durchbrennen und Werfen zu verstärken. Die Heizung der Pfannen geschieht lediglich vom Boden aus, nicht von den dazu zu niedrigen Seitenwänden; dagegen ist es gut, diese letzteren gegen den Wärmeverlust mit Holzfutter oder Kanälen mit stehender Luft zu verwahren. Die Dauer der Pfannen ist im Allgemeinen sehr von der Aufmerksamkeit der Arbeiter abhängig, immerhin sind jährlich oder in kürzeren Fristen Ausbesserungen erforderlich, die meist einen grösseren Umfang annehmen.

Was die Feuerung der Pfannen anlangt, so muss diese selbstverständlich auf mässige Erhitzung der ausgedehnten Pfannenfläche, nicht aber auf hohe Hitzgrade berechnet sein. Man hat je nach der Natur des zu Gebote stehenden Brennmaterials Roste verschiedener Art, Pultfeuer, auch wohl Gasfeuerung. Die Roste sind einer oder mehrere nebeneinander nach dem Grundsatz S. 345 dieses Bandes 1. Abth.; sie sind entweder einfach oder zwei übereinander, der weitere „Brenn-“ und der engere „Glührost“. Unmittelbar über dem Rost ist das Feuer am besten überwölbt, um das Feuerstück vor dem unmittelbaren Anprall der Flamme zu schützen. Vortreffliche Dienste bei Braunkohlen und ähnlichem Brennstoff thun die Treppenroste S. 328 ebend. In Baiern und Oesterreich hat man für Holz und Torf seit lange und mit Vortheil Pultfeuer; an der schmalen Seite der Pfanne sind dann 3 bis 5 gemeinschaftliche Pulte nebeneinander angebracht.

Die Art, wie man das Feuer auf die Pfanne wirken lässt, ist wesentlich zweierlei: entweder beabsichtigt man, die Flamme möglichst unter dem Pfannenboden verweilen zu lassen und giebt ihr eine sehr mässige Zuggeschwindigkeit (Pfannen mit stehender Flamme). Zu dem Ende giebt man dem ohne alle Circulation angelegten Heizraum in der Mitte gegen 2 Meter Höhe und lässt ihn sich durch Ansteigen der Heerdsole nach dem Bord der Pfanne zu beiden Seiten verzüngen; in diesem Falle steigt die ungetheilte Flamme gerade gegen den Pfannenboden auf, breitet sich in dem weiten Heizraum aus und zieht daraus mit mässiger Geschwindigkeit ab. Hierher gehören die auf den bayerischen Salinen üblichen sehr grossen Pfannen mit Pultfeuer für Holz und Torf, deren Flamme frei zwischen den thönernen oder gusseisernen Stützen sich ausbreitet, auf welchen der Pfannenboden ruht. Sie verzehren mehr Brennstoff, geben

aber auch für gleiche Fläche der Pfanne mehr Salz. Oder man beabsichtigt, den Wärmegehalt der Flamme dadurch möglichst vollständig auszunutzen, dass man ihr einen langen Weg unter dem Pfannenboden anweist; zu dem Ende ist der Heizraum mit Circulationen zu versehen, er muss niedriger sein und die Heizgase bewegen sich darin mit grösserer Geschwindigkeit (Pfannen mit streichender Flamme). Bei den Pfannen der letzten Art sind die in den Heizraum eingesetzten Zungen theils fächerförmig angeordnet, so dass die Flammen in Zungen strahlenförmig vertheilt unter der Länge der Pfannen herstreicht („Strahlenheerde“), oder die Zungen bilden ganz getrennte Kanäle, unter denen die Flamme mehrmals hin- und zurückstreicht, ehe sie die nach dem Kamin führenden Fühse erreicht. Die letztere Form („Circularheerde“) ist bei weitem die herrschende, die erstere, die Strahlenheerde und die mit stehender Flamme, ist mehr ausser Gebrauch gekommen.

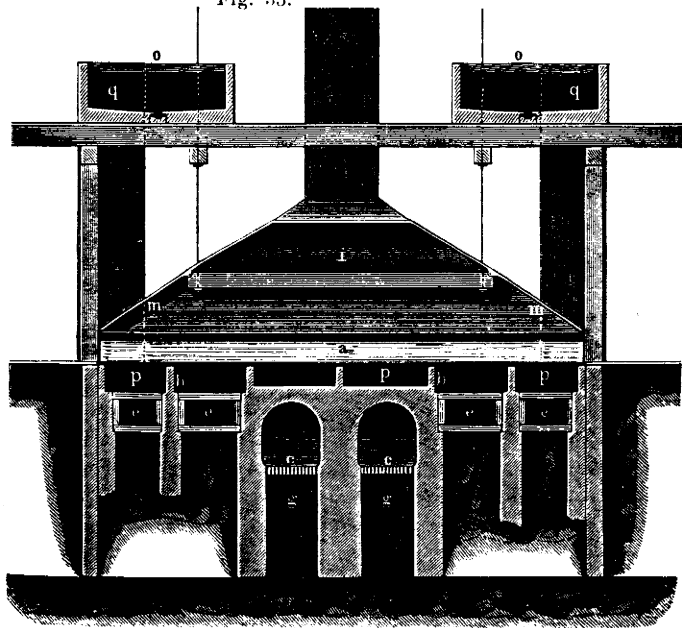
Die Bestrebungen der Salinenkundigen waren von jeher etwas einseitig der Vertheilung der Flamme unter den Pfannen zugewendet, während der Erfolg doch ebensoviel oder mehr von der richtigen Erzeugung der Flamme abhängt. Sehr wesentlich ist derselbe aber auch von der raschen Fortführung der an der Oberfläche der Soole gebildeten Dämpfe abhängig. In einer offenen Pfanne werden die Dämpfe von der umgebenden Luft rascher abgekühlt, als sie sich aus dem Bereich der Pfanne entfernen können, sie werden theilweise als Nebel niedergeschlagen und gelangen so in die Flüssigkeit zurück. Die Salzpfannen sind daher stets mit einer Bretterverschalung als Dampfmantel umgeben, welche die gebildeten Dämpfe durch eine Lutte nach oben abführt. Weil jedoch die Pfanne zum Behuf der daselbst vorzunehmenden Arbeiten allseitig und bequem zugänglich sein muss, so besteht der untere an den Pfannenbord unmittelbar anschliessende Theil des Mantels aus Klappen oder Läden zum Zurückschlagen; der Mantel kann überhaupt nicht auf der Pfanne aufruhcn, sondern ist mit dem oberen unbeweglichen Theil in der Zimmerung des Gebäudes aufgehängt. Die Oeffnung der Lutte wird durch einen Schieber so regulirt, dass ebensoviel Dampf nach oben abziehen kann, als aus dem Spiegel der Flüssigkeit aufsteigt. Unter solchen Verhältnissen wird von aussen durch die Klappen möglichst wenig Luft eintreten und mithin auch der mindeste Dampf niedergeschlagen und in die Pfanne zurückfallen. Den zweckmässigsten und billigsten Weg zur Verdampfung der Soolen würde ohne Zweifel die sogenannte „ober-schlächlige Feuerung“ bieten. Bei dieser Feuerung gehen die Verbrennungsgase bekanntlich nicht unter dem Boden der Pfanne, sondern über dem Spiegel der Flüssigkeit her. Damit fällt einerseits die Hauptursache der Zerstörung der Pfannen weg, während andererseits der Dampf nicht mehr von gewöhnlicher Luft, sondern von einem Strome glühender Gase aufgenommen wird, welche in Folge ihrer hohen Temperatur damit nicht gesättigt werden können; jede Möglichkeit einer Niederschlagung der Dämpfe ist daher ausgeschlossen, zugleich aber durch den Zug für

eine rasche und unaufhaltsame Erneuerung der Atmosphäre über dem Flüssigkeitsspiegel gesorgt. Leider verträgt sich diese von Born versuchte Feuerung der Pfannen nicht zum besten mit den übrigen Anforderungen und Arbeiten bei den Pfannen. Sie schliesst natürlich die hölzernen Dampfmäntel aus und setzt mit einem geschlossenen Gewölbe überspannte Pfannen voraus, welche höchstens beim Stören zulässig wären, aber auch hier keinen Eingang gefunden haben.

Fig. 33 und 34 ist eine Pfanne mit Circularirheerd von 19,5 Meter Länge bei 6,5 Meter Breite. Die Pfanne *a* ruht auf den Umfangsmauern

Pfannenbau.

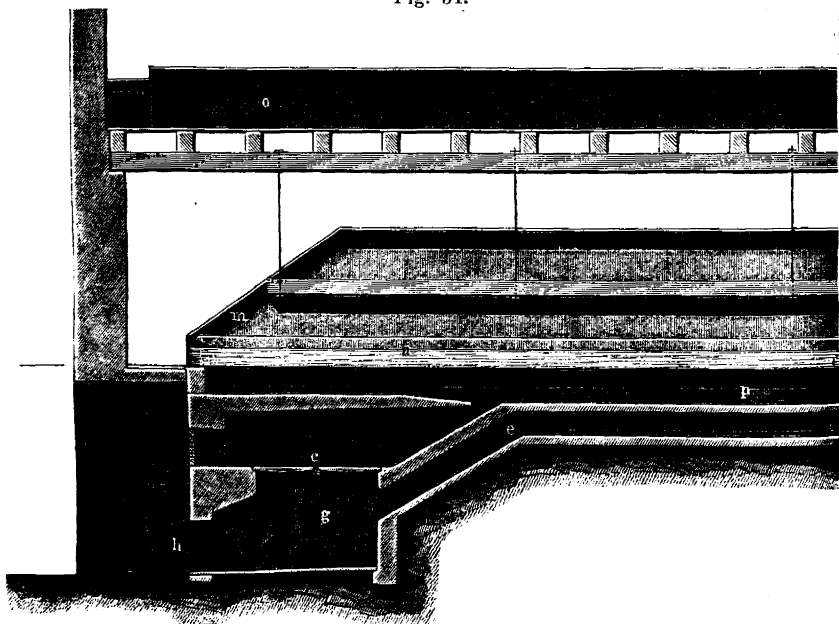
Fig. 33.



und auf den Zungen *bb*; sie ist durch zwei getrennte Feuerungen *c, c* mit gewöhnlichen Rosten geheizt. Die Flamme und die heissen Gase jeder Feuerung bilden durch zwei Zungen je drei Züge *pp*, welche an verschiedenen Punkten des Umfanges der Feuerung Zugänge zum Reinigen besitzen. In jenen Zügen streicht das Feuer von jedem Rost dreimal unter der Länge der Pfanne durch, zuerst rückwärts, dann wieder nach vorn, zuletzt abermals nach rückwärts, wo es zu beiden Seiten durch die Kamine *nn* aufwärts zur Erwärmung der Vorrichtungen *oo* zum Trocknen des Salzes abzieht. Der vordere Theil der Feuerungen ist auf 4 Meter Länge zum Schutz der Pfanne überwölbt. Die Kanäle *ee* unterhalb der Feuerzüge dienen zum Vorwärmen der Luft zur Speisung des Feuers: diese Luft tritt am hinteren Ende der Pfanne ein, streicht unter den Zügen *p, p* nach vorn in den Kanälen *ee*, welche anfangs wagerecht

Pfannenbau. laufen, aber bei der Feuerung abwärts geneigt in den Aschenfall *gg* unter den Rost münden. Es versteht sich von selbst, dass bei dieser Ein-

Fig. 34.



richtung die zum Reinigen dienende Thür des Aschenfalles während des Siedens geschlossen sein muss.

Der entwickelte Dampf sammelt sich unter dem Mantel oder Brodenfang *m*, dessen oberer an dem Deckbalken aufgehängter Theil *i* die Dampfplutte *k* trägt, während der untere Theil aus Klappen zum Zurückschlagen besteht.

Die beiden Trockenvorrichtungen *o,o* sind durch Zungen ebenfalls in drei Züge abgetheilt, worin die Rauchgase ihre Circulation fortsetzen; von oben sind diese Züge mit Schieferplatten bedeckt, worauf das zu trocknende Salz liegt.

Sonstige
Pfannenein-
richtungen.

Es versteht sich von selbst, dass die von der Pfanne abziehenden Heizgase auch anderweitig, z. B. zum Vorwärmen unter einer zweiten Pfanne, benutzt werden können. Ebenso hat man daran gedacht, die Wärme der Dämpfe wieder zu benutzen, welche aus der im Versieden begriffenen Soole aufsteigen; Nebenumstände scheinen jedoch den Vorthail in Frage gestellt zu haben. Während man an dem einen Orte, z. B. Kissingen, zur Heizung der Pfannen mit unter den Boden geleitetem Dampf übergegangen ist, will man an anderen Orten umgekehrt die Soole zur Speisung von Dampfkesseln benutzen, um die Dampferzeugung mit der Con-

centration zu verbinden. — Ein von Rittinger gemachter sehr beachtenswerther und in Ebensee versuchsweise zur Ausführung gekommener Vorschlag bezweckt die Abdampfung der Siedesoole mit ein und demselben bestimmten Wärmequantum, welches zu Anfang der Arbeit von aussen zugeführt wird. Die anfangs zugeführte Wärmemenge ist natürlich, nachdem sie ihren Zweck erfüllt hat, in dem aus der Pfanne aufsteigenden Dampf enthalten. Führt man diesen Dampf unter die Pfanne und presst ihn dort auf einen gewissen Grad zusammen, so entlässt er einen Theil seiner latenten Wärme als Temperatur, welche abermals — durch Leitung in die Pfanne übertragen — Dampf bildet, den man behandelt wie vorher u. s. f. Indem die Abdampfung mit ein und derselben Wärmemenge eine wiederholte Zusammenpressung des Dampfes voraussetzt, bedarf sie allseitig geschlossener Apparate, sowie der Vermittlung von Betriebs- und Maschinenkraft. Versuche mit einer Soole von $18\frac{1}{4}$ Pfund im Cubikfuss führten zu dem Ergebniss, dass nach der Rittinger'schen Art 1 Gew.-Thl. Holz fünfmal mehr Soole verdampft als bei directer Heizung. Eine dabei gemachte merkwürdige Erfahrung war die, dass das Kochsalz in den Pfannen nur anfangs in den gewöhnlichen Krystallkörnern auftrat, von da an aber sich als feste mit dem Meissel schwer loszuschlagende Kruste mit strahligem Gefüge und hexaëdrischen Formen absetzte.

Es ist schon Seite 48 dieses Abschnittes darauf hingewiesen worden, dass die schwachen durch Gradirung vorzubereitenden Soolen neben dem Chlornatrium ungleich mehr anderweitige Beimengungen enthalten, als die starken Soolen, die unmittelbar siedewürdig gewonnen werden, namentlich die gesättigten Bohrlochsoolen. Für jene ist das Versieden eine Fortsetzung der mit dem Gradiren begonnenen Reinigung. Das Verfahren beim Versieden ist daher in beiden Fällen ziemlich abweichend: das Stören und Soggen sind um so mehr geschiedene Operationen, je mehr fremde Stoffe die Soole führt, sie fliessen um so mehr zusammen, je mehr die Beimengungen zurücktreten.

Bei den gradirten Soolen pflegt man das Stören und Soggen aus diesen Gründen in zwei besonderen Pfannen vorzunehmen. Nachdem die Störpfanne mit siedewürdiger Soole gefüllt ist, giebt man ein kräftiges Feuer und unterhält während der Arbeit ein lebhaftes Sieden. Der während der Concentration der Soole sich erhebende Dampf ist nicht blosses Wasser; indem er sich von dem Spiegel der Flüssigkeit erhebt, reisst er Theilchen der unveränderten Soole mit und zeigt nach der Verdichtung einen nachweisbaren Salzgehalt. So fand Heine in 10000 Gew.-Thln. verdichteten Dampfes von Artern

Stören und Soggen.

Versieden gradirter Soolen.

Schwefelsauren Kalk . . 1,95 Gew.-Thle.	Uebertrag . . 14,36 Gew.-Thle.
Schwefelsaures Kali . . 1,00 "	Kieselerde 0,03 "
Chlorkalium 6,0 "	Schwefels. Eisenoxyd
Chlormagnesium . . . 1,40 "	und Thonerde . . . 0,20 "
Chlornatrium 9,41 "	Organische Substanz 0,46 "
Summa 14,36 Gew.-Thle.	Summa 15,05 Gew.-Thle.

Mit fortschreitender Arbeit scheiden sich verschiedene, namentlich schwerlösliche Salze, aber auch Chlornatrium, in Folge der Concentration aus; dazu gesellen sich meist noch kohlensaure Salze wegen der Verjaugung der noch vorhandenen freien Kohlensäure durch das Sieden. Alle zusammen bilden den sogenannten „Salzschlamm“, den man von Zeit zu Zeit aus der Pfanne herauskrückt. Seine Zusammensetzung im Allgemeinen geht aus folgenden Beispielen hervor, ist aber bei den verschiedenen Soolen abweichend.

Salz-
schlamm.

	Schöne- beck	H a l l e		Dürren- berg	K ö s e n	
		grosse Pfanne	kleine Pfanne			
Schwefelsaurer Kalk .	23,65	64,03	51,31	50,77	29,90	20,20
Schwefels. Bittererde	0,41	0,32	0,23	0,23	0,09	1,44
Schwefelsaures Kali .	1,84	1,48	1,66	0,99	0,71	1,34
Schwefels. Natron . .	13,50	3,40	1,68	7,45	28,94	20,92
Chlornatrium	57,10	26,14	42,10	32,95	32,06	53,43
Kohlensaurer Kalk .	—	3,60	1,93	0,45	0,08	0,47
Kohlens. Bittererde .	0,57	0,72	0,90	0,38	0,06 *)	0,32 *)
Thonerde und Eisen- oxyd	0,06	0,12	0,08	0,08	0,09	0,12
Kieselerde	0,02	0,19	0,10	0,13	0,08	0,08
Wasser	2,85	—	—	6,56	7,08	1,69
Summa . . .	100,00	100,00	99,99	99,99	99,09	100,01

*) Chlorhaltige Bittererde durch Zersetzung von Chlormagnesium.

Pfannen-
stein.

Bei vielen Soolen dürfte auch die organische Substanz S. 48 sich mit dem Schlamm absetzen. Ein Theil des Schlammes backt und brennt auf dem Boden der Pfanne als Kruste fest, bildet den sogenannten „Pfannenstein“. In den Störpfannen ist der Chlornatriumgehalt der Krusten geringer, die schwefelsauren Salze, namentlich der schwefelsaure Kalk, überwiegen (Hungerstein); in den Soggepfannen, wo die Bildung des Pfannensteins noch fort dauert, mischt sich bedeutend mehr Chlornatrium ein (eigentlicher Pfannenstein). Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der Zusammensetzung der Pfannensteine beiderlei Art.

	H e i n e			Hin- über	Pfann- kuch	Heine	Dene- cke	F e h l i n g				
	Schöne- beck	H a l l e		Lüne- burg	Roden- berg	Dürren- berg	Werl	Frie- drichs- hall	Hall	Sulz	Rott- münster	Schwen- ningen
		grosse	kleine									
		Pfanne										
Schwefelsaurer Kalk . .	27,38	62,98	61,10	11,79	34,70	71,94	74,15	50,56	63,05	43,33	21,10	9,44
Schwefelsaure Bittererde	1,64	—	—	2,74	—	0,43	—	—	—	—	—	—
Schwefelsaures Natron .	20,67	—	—	8,86	6,98	9,05	—	—	14,27	—	—	—
Schwefelsaures Kali . .	2,12	—	—	0,65	—	1,02	—	—	—	—	—	—
Chlornatrium	44,28	29,03	31,48	74,36	57,58	10,77	12,67	45,98	6,15	51,22	75,34	86,79
Chlorkalium	—	1,31	1,34	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Chlormagnesium	—	0,24	0,92	—	0,50	—	—	0,61	—	0,50	0,64	—
Chlorcalcium	—	2,43	2,83	—	—	—	—	0,05	—	1,55	0,24	0,92
Kohlensäurer Kalk . . .	—	1,26	0,35	—	—	0,09	7,16	—	10,00	—	—	—
Kohlensaure Bittererde .	0,41	1,90	1,60	—	—	0,21	0,35	—	0,57	—	—	—
Eisenoxyd	0,03	0,30	0,13	0,15	—	0,13	—	0,72	2,75	1,50	0,58	0,11
Thonerde					—		—					
Kieselerde	0,02	0,53	0,22	—	—	0,15	0,23	—	0,26	—	—	—
Wasser	3,44	—	—	1,45	0,19	6,19	4,83	2,08	2,95	1,90	2,10	2,74
Summa . . .	99,99	99,98	99,97	100,00	99,95	99,98	99,39	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Soolen; Versieden der.

Gang des
Versiedens.

Von Zeit zu Zeit, nachdem man vorher den entstehenden braunen Schaum von der Oberfläche der Flüssigkeit entfernt hat, ersetzt man das Verdunstete durch frische Soole und fährt fort mit Sieden, bis die Soole in der Störpfanne allmählich auf den Sättigungspunkt gekommen ist.

Mutter-
lauge.

Die gesättigte Soole wird nunmehr in die Pfanne zum Soggen abgelassen, aber in dieser so geheizt, dass die Soole niemals siedet, sondern nur bei etwa 60° bis 90° C. abdunstet. Es scheiden sich nun mit fortschreitender Verdunstung Salzkristalle in der S. 69 beschriebenen Art aus, welche zu Boden fallen und von Zeit zu Zeit herausgekrückt werden. In Baiern giebt man den Pfannen der Arbeitseite entlang eine Vertiefung — „Bärsack“ —, in welche man das Salz zusammenkrückt, um es dann herauszunehmen.

In dem Masse als sich Kochsalz ausscheidet, nimmt dies mehr und mehr von den übrigen Bestandtheilen der Soole in sich auf und verändert damit seine Beschaffenheit, zuletzt geht auch die rein weisse Farbe in eine gelbliche über. Mit dem Fortschritt des Soggens mindert sich natürlich der Gehalt an Chlornatrium unaufhörlich, während die Menge der übrigen Soolenbestandtheile verhältnissmässig zunimmt. Dem ausgezogenen Kochsalz hängt stets etwas von der Soole an, aus welcher sich die Krystalle gebildet haben; auch nach dem Abtropfen des Salzes bleibt noch ein Theil haften, welcher mit eintrocknet und macht, dass die Nebenbestandtheile der Soole in das Kochsalz übergehen. Dass dies mit fortschreitendem Soggen in steigendem Grade stattfindet, ist einleuchtend. Ein treffliches und oft gebrauchtes Mittel gegen diesen Uebelstand ist das Waschen des ausgezogenen Salzes mit Siedesoole. Aber auch dieses wirkt nur eine Zeit lang und es wird unter allen Umständen ein Punkt eintreten, wo die Beschaffenheit des Kochsalzes den Forderungen des Verkaufes nicht mehr entspricht und eine Unterbrechung des Soggens eintreten muss. Zu der rückständigen Soole füllt man die Pfanne mit frischer Soole auf, „man schlägt das zweite Werk in die Pfanne“, soggt abermals, schlägt das dritte Werk nach u. s. f., bis der Rückstand in der Pfanne zu stark angewachsen und zu reich an Nebenbestandtheilen geworden ist. Alsdann wird derselbe als endgültige „Mutterlauge“ angesprochen, aus der Pfanne entfernt und zu anderweitigen Zwecken verworther.

Versieden
reinerer
Soolen.

Bei Soolen, welche wenig schwerlösliche Salze enthalten und daher wenig Schlamm oder Pfannenstein absetzen, bei denen mithin die Reinigung durch Stören keine nothwendige Bedingung ist, findet das Versieden in einer einzigen Arbeit statt. Man ersetzt den Abgang durch die Verdunstung stetig durch ununterbrochenem Zulauf der Soole und krückt solange das sich ausscheidende Kochsalz aus, als dies von genügender Beschaffenheit fällt, worauf man die Mutterlauge aus der Pfanne entfernt und von Neuem mit frischer Siedesoole beginnt.

Auch während des Soggens entführt der aus der Pfanne aufsteigende Dampf fortwährend einen Theil der Salze aus der Soole, aber mehr Chlor-

natrium als bei dem Stören; in Artern (vergl. S. 51) fand Heine in 10000 Gew.-Thln. verdichteten Dampfes: Siededampf
Salzgehalt.

Schwefelsauren Kalk . 0,92 Gew.-Thle.	Uebertrag . . 15,53 Gew.-Thle.
Schwefels. Bittererde . 1,03 „	Schwefelsaures Eisen
Schwefelsaures Kali . 1,17 „	und Thonerde . . 0,92 „
Chlornatrium . . . 12,41 „	Organische Substanz 0,56 „
Summa 15,53 Gew.-Thle.	Summa 17,01 Gew.-Thle.

Die Mutterlauge enthält neben Chlornatrium und etwas schwefelsauren Salzen namentlich die leichtlöslichen Salze der Soole: (Chlorcalcium und Chlormagnesium), ferner die Jod- und Brommetalle, welche ihr den medicinischen Werth geben, und Chlorkalium, worauf ihre Benutzung zu Kalisalzen beruht. Auch die Gegenwart von schwefelsaurer Bittererde neben Kochsalz, welche sich bei Frostkälte zu schwefelsaurem Natron und Chlormagnesium umsetzen, ist eine Quelle weiterer Benutzung. Die in der Tabelle auf S. 80 angeführten Beispiele geben nähere Anhaltspunkte über den chemischen Bestand der Mutterlauge. Mutter-
lauge.

Die verschiedenen Abgänge beim Sieden, also der Salzschlamm, die Pfannensteine, der Salzgehalt des Dampfes und die Mutterlauge machen zusammengenommen einen nicht unbeträchtlichen Verlust aus, der sich auf 100 Gew.-Thle. Rohsalz in der Soole, bei schwachen und unreinen Siedesoolen bis auf 14 Proc. berechnet, bei reinen starken Soolen auf 6 Proc. herabgeht. Siede-
verlust.

Der Natur der Sache nach dauert das Soggen stets länger als das Stören, fast doppelt solange. In Dürrenberg z. B. kamen bei der kleinen Pfanne 7 Stunden auf Stören, 12 Stunden auf Soggen, bei den grossen Pfannen 17 auf Stören und 28 Stunden auf Soggen.

Nicht immer geht das Soggen des Salzes ohne Schwierigkeit vor sich. Wenn neben Chlormagnesium in einer Soole schwefelsaures Natron vorhanden ist, so zersetzen sich beide Salze während des Versiedens, es entsteht Chlornatrium und schwefelsaure Bittererde, die sich zum Theil mit Schlamm und Pfannenstein ausscheidet. Fehlt es an schwefelsaurem Natron, so häuft sich das Chlormagnesium an, die Oberfläche überzieht sich mit einer dünnen zusammenhängenden Salzhaut, welche schwer von den Dämpfen durchbrochen wird und das Soggen überhaupt, namentlich aber die Bildung von grobkörnigem Salz ungemein erschwert. In Rodenberg (Kurhessen) gelang es, eine solche Soole durch Zusatz einer anderen mit überschüssigem schwefelsaurem Natron in eine völlig gutartige zu verwandeln (Pfannkuch). Aus einem ganz ähnlichen Grunde ist die Verbesserung der Soole mit Kalkmilch, wie man sie wiederholt versucht hat, eine missliche Sache. Ueberschuss von Kalk und freier Bittererde (aus den Bittererdesalzen durch Kalk ausgeschieden) bilden auf dem Soolspiegel ebenfalls eine dünne Haut von gleich nachtheiliger Wirkung. Man hat den Zusatz von Kalk zur Entfernung der organischen Substanz Störung
beim
Soggen.

	H e i n e					Hinüber	Pfann- kuch	Liebig	V i r c k	
	Schönebeck		H a l l e		Kösen	Lüne- burg	Roden- berg	Unna	Sülz	Hall- stadt Soole A.
	von gelbem Salz	Absatz- mutter- lauge	grosse	kleine						
			Pfannen							
Chlornatrium	18,60	15,06	6,49	6,92	15,63	15,10	5,82	2,21	12,17	20,64
Chlorkalium	—	—	4,91	4,30	—	—	—	1,05	0,53	—
Ghloreacium	—	—	5,35	5,85	—	—	—	21,78	8,33	—
Chlormagnesium	4,90	7,20	12,69	12,86	6,48	9,14	18,34	8,86	5,14	3,96
Chloraluminium	—	—	0,04	0,04	—	—	—	—	—	—
Schwefelsaurer Kalk . .	0,05	—	0,10	0,05	—	—	—	0,01	0,08	0,10
Schwefelsaure Bittererde	2,40	3,52	—	—	4,76	0,73	5,44	—	—	—
Schwefelsaures Kali . .	3,68	5,36	—	—	3,61	5,37	0,11	—	—	1,48
Kieselerde	—	—	0,01	0,02	—	—	—	—	0,02 *)	1,99 **)
Brom- und Jodmetalle .	—	—	—	—	—	—	—	0,16	0,22	0,05
Summe	29,63	31,14	29,59	30,04	30,48	30,34	29,71	34,07	26,49	28,22
Wasser	70,37	68,86	70,41	69,96	69,51	69,66	70,29	65,91	73,51	71,77
Gesamtsumme	100,00	100,00	100,00	100,00	99,99	100,00	100,00	99,98	100,00	99,99

*) Schwefelsaurer Strontian.

**) Schwefelsaures Natron.

aus der Soole benutzen wollen, wenn diese die Kochsalzkrystalle zu sehr gelb färbt; auch die Zerlegung des Chlormagnesiums mit Kalk ist versucht. In diesen Fällen ist die nothwendige Klärung der Soole zeitraubend und bei grossem Betriebe nicht mehr durchzuführen. Dies gilt auch theilweise für die Zersetzung des Chlorcalciums durch schwefelsaures Natron, um so mehr, da sich das erstere viel besser durch Waschen des Kochsalzes mit heisser Siedesoole beseitigen lässt.

Auf den österreichischen Salinen wurde der amtlichen Statistik zufolge erzeugt im Durchschnitt in 24 Stunden Kilogr. Kochsalz:

	Im Jahr 1857.	1856.	1855.
auf eine Q-M. Pfannenfläche . . .	28,45	29,57	27,22
auf eine ganze Pfanne	2594,65	2696,21	2618,33

Das während des Soggens aus der Pfanne gezogene Kochsalz befreit Abtropfen. man zuerst von der anhängenden Soole, soweit dies durch Abtropfen möglich ist, und bringt es dann in die Trockenräume. Zum Abtropfen hat man an einigen Orten Spitzkörbe, in denen das Kochsalz nachher in die Trockenräume geschafft und getrocknet wird. An anderen Orten hat man zweckmässiger an den Pfannenbord anstossende hölzerne Bühnen, auf welchen der Mehrbetrag der anhängenden Soole in die Pfanne abzieht; auf einer zweiten Bühne sammelt sich der langsam abtröpfelnde Rest in Rinnen, die ihn ebenfalls nach der Pfanne führen. Es kommt auch vor und war namentlich früher gebräuchlich, das ausgezogene Kochsalz zum ersten Abtropfen hinter die aufgeschlagenen Laden des Dampfmantels zu schöpfen.

Insofern das Chlornatrium an sich kein Wasser an der Luft anzieht, Trocknen des Salzes. hängt die Kraft, mit der es das Wasser der anhaftenden Soole zurückhält von der Beimischung an anderen zerfliesslichen Salzen, namentlich von Chlorcalcium und Chlormagnesium, ab. Das Salz der englischen Salinen ist davon ziemlich frei, man begnügt sich daher, es eine Zeit lang in dem warmen Raum zwischen den Pfannen liegen zu lassen. In Deutschland, wo ausserdem die Verbraucher an trockenes Holz gewöhnt sind, kann man besondere Trockenvorrichtungen nicht entbehren, aber über die zweckmässigste Art ihrer Einrichtung herrschen bedeutende Abweichungen. Bald hat man solche mit eigener besonderer Feuerung, bald solche, die mit den von den Pfannen abziehenden Feuerungsgasen, endlich solche, die mit dem Dampf der Siedepfanne geheizt werden.

Der Vortheil der Heizung der Trockenräume mittelst der von den Pfannen abziehenden heissen Gase ist geringer als er auf den ersten Blick erscheint. Denn wenn die Anlage der Pfanne eine gehörige Ausnutzung des Feuers gestattet, so wird nicht mehr so viel Wärme für die Trocknung verfügbar bleiben, dass man die Gase dazu ohne Schwächung der Zugkraft des Schornsteins benutzen könnte. Man hat daher u. a. auf den österreichischen Salinen die Erfahrung gemacht, dass der Pfannenfeuerung alsdann etwa eben so viel Brennstoff zuzulegen ist, als eine besondere Feuerung der Pfanne beansprucht. Die Figur 29

Trocknen
des Salzes:

gibt eine zweckmässige Einrichtung von Trockenräumen, hier durch die Pfannenfeuerung geheizt, wieder: *p* sind die Kanäle für die Circulation der heissen Gase, von oben mit Schieferplatten *o* bedeckt, auf welchen das Salz ausgebreitet wird. — Bei dieser und allen ähnlichen Trockeneinrichtungen verbreitet sich der Dampf frei in den Hüttenraum. Das Trocknen des Salzes in geschlossenen Trockenvorrichtungen, wie die zu Allendorf von Henschel angegebene, bei welchen erwärmte trockne Luft durch das auf Horden ausgebreitete Salz streicht und als feuchte Luft oberhalb entweicht, findet sich selten.

in Oesterreich.

In Oesterreich besteht noch die aus älteren Zeiten herstammende Art der Zurichtung des Salzes für den Verkauf, welche von der gewöhnlichen wesentlich abweicht und von den Gewohnheiten der dortigen Bevölkerung bedingt ist. Man formt das aus der Pfanne gezogene Salz zu kegel- oder pyramidenförmigen Körpern, „Stöckerl“ oder „Fuderl“, die dann scharf getrocknet und fest zusammengebacken in den Handel gehen. Das Formen setzt möglichst feinkörnige Beschaffenheit des Salzes voraus; man stampft es in die hölzernen Formkasten ein, so dass die Fuderl nach dem Abnehmen hinreichend Zusammenhang besitzen um sich nach den Darren, den sogenannten „Pfieseln“, tragen zu lassen. Dort werden die Fuderln nicht sowohl getrocknet, als vielmehr gedarrt oder einer beginnenden Calcination bei einer Temperatur (etwa dem Schmelzpunkt des Bleies entsprechend), bei welcher das Chlormagnesium sich theilweise unter Entwicklung von Salzsäure zersetzt, die schwefelsauren Salze ihr Krystallwasser abgeben u. s. w. Die Pfieseln sind daher eine Art überwölbte, gemauerte Oefen, in welchen die heissen Gase der Feuerung unmittelbar auf die daselbst aufgestellten Fuderln geleitet werden. In dem das Wasser der anhängenden Soole ausgetrieben wird, hinterlässt es eine Salzmasse, welche die Kochsalzkrystalle zusammenkittet, zuweilen nach Massgabe der Hitze so fest, dass die Fuderln klingen und aus dem Innern ausschwitzende Soole tropfsteinartige Auswüchse hinterlässt. In Folge der unmittelbaren Einwirkung der Feuergase laufen die Fuderln äusserlich braun an; es hängt von den Abnehmern ab, ob man diesen Anflug vor der Versendung abschabt, oder sofern er als Beweis einer starken Darrung gewünscht wird, auf den Fuderln lässt. Das stark gedarrte Salz der Fuderln löst sich nicht mehr klar im Wasser auf, der entwässerte schwefelsaure Kalk, die aus der Zersetzung des Chlormagnesiums hervorgegangene Bittererde trüben die Lösung etwas; dagegen hat dieses Salz mit der Zersetzung des Chlormagnesiums auch die Eigenschaft eingebüsst, Wasser aus der Luft anzuziehen und feucht zu werden.

Die Heizung der Trockenräume mit dem aus der Pfanne aufsteigenden Dampf hat das Missliche, dass damit eine hinreichende Temperatur kaum zu erzielen ist und das als guter Wärmeleiter sehr taugliche Eisen des Rostens wegen durch Steinplatten ersetzt werden muss.

Das fertige Kochsalz, wie es in den Handel kommt, ist nicht gänzlich trocken und nicht gänzlich wasserfrei. Gebundenes Wasser kommt

in sehr kleinen Mengen als Krystallwasser mancher im Kochsalz enthaltenen Salze, namentlich der schwefelsauren Salze, in die Mischung. Das chemisch nicht gebundene Wasser, $1\frac{1}{2}$ bis 7 Proc., kann vom unvollkommenen Trocknen herrühren, oder von dem Kochsalz anhängenden zerfließlichen Salzen, wie Chlorcalcium und Chlormagnesium ($\frac{1}{3}$ Proc. des letzteren bedingt schon eine starke Neigung des Kochsalzes feucht zu werden), oder endlich von zwischen den Krystallschichten eingeschlossener Mutterlauge. Dieser letzteren verdankt alles Coctursalz, grob-, mittel- wie feinkörniges, die Eigenschaft zu „Verknistern“, d. h. die Eigenschaft der Krystalle, bei höherer Temperatur unter Umherschleudern von Bruchstücken mit Geräusch zu zerspringen. — Selten finden sich unlösliche Theile im Kochsalz. Es besteht vielmehr fast seinem ganzen Betrag nach aus löslichen Salzen, in erster Linie aus Chlornatrium, 90 bis 96 Proc., nebst etwas Chlorkalium, Chlorcalcium und Chlormagnesium; dazu kommen schwefelsaure Alkalien, aber selten, beinahe stets schwefelsaurer Kalk und schwefelsaure Bittererde.

Chemischer Bestand.

Das Chlorcalcium und das Chlormagnesium besitzen einen ähnlichen aber viel schärferen durchdringenden Salzgeschmack wie das Chlornatrium; sie machen daher das Kochsalz so zu sagen viel salziger, als gleichviel Chlornatrium. Dieser Umstand ist im Leben wohl gekannt und ist der Werth der Kochsalzsorten keineswegs durch den blossen Chlornatriumgehalt bestimmt. Kohlensaure Erden und Kieselsäure kommen kaum anders als in Spuren vor. Von den nachfolgenden Analysen käuflicher Kochsalzsorten verschiedenen Ursprungs erläutern die der Tabelle Seite 84 das Seite 78 Vorgetragene über die zunehmende Verunreinigung des Produktes auf einander folgender Werke und Ausschläge ein und desselben Sudes. Als Ergänzung und zur Vervollständigung der Uebersicht des chemischen Bestandes der Siedesalzsorten sind die Analysen der Tabelle Seite 85 und 86 als weitere Beispiele hinzugefügt.

	Schönebeck (Heine)			Halle (Heine)							
	weiss	gelb		Grosse Pfanne				Kleine Pfanne			
		vom dritten Werk	mit Siedesoole gereinigt	Erstes Werk		Drittes Werk		Erstes Werk		Drittes Werk	
				Erster Ausschlag	Zweiter Ausschlag	Erster Ausschlag	Zweiter Ausschlag	Erster Ausschlag	Zweiter Ausschlag	Erster Ausschlag	Zweiter Ausschlag
Chlornatrium	95,40	90,60	92,90	96,87	96,28	96,45	93,26	96,54	94,85	96,25	94,03
Chlorkalium	—	—	—	—	—	—	0,21	—	0,02	0,02	Spur
Chlormagnesium . .	0,08	1,81	1,18	0,27	0,21	0,37	1,47	0,33	1,08	0,52	1,42
Chlorcalcium	—	—	—	—	—	0,09	0,47	—	0,31	0,14	0,55
Schwefelsaures Kali .	0,41	1,73	1,61	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwefels. Natron . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwefelsaurer Kalk	0,73	0,44	0,51	1,31	0,03	1,21	0,82	1,39	1,04	1,05	0,79
Schwefels. Bittererde	0,47	1,35	0,10	—	0,09	—	—	—	—	—	—
Kohlensaurer Kalk .	—	—	—	—	—	—	—	Spur	—	—	—
Kohlens. Bittererde .	—	—	—	0,03	0,02	0,01	—	0,03	0,01	—	0,01
Kieselerde	—	—	—	—	0,02	—	—	0,01	—	—	—
Wasser	2,90	4,06	3,70	1,51	1,90	1,37	3,77	1,69	2,68	2,01	3,20
	99,99	99,99	100,00	99,99	98,55	99,50	100,00	99,99	99,99	99,99	100,00

	A. Virck				Schröt- ter	A l b e r s				Brown
	Sulz in Mecklenburg				Hallstadt	Gottes- gabe	Neusalz- werk	Salz- uffeln	Rothen- felde	Ches- shire
	Buttersalz	Feines Salz	Mittelsalz	Grobes Salz	Sudsalz der Soole A					
Chlornatrium	93,79	93,20	90,75	89,91	95,25	93,05	91,35	91,15	90,52	93,16
Chlorkalium	0,89	0,87	1,00	0,89	—	—	—	—	—	Spur
Chlormagnesium	0,14	0,19	0,60	0,75	0,76	0,24	0,39	0,48	0,84	0,11
Chlorcalcium	0,26	0,33	0,99	1,09	—	0,18	—	—	—	—
Schwefelsaures Kali . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwefelsaures Natron .	—	—	—	—	1 61	—	1,00	0,89	0,55	—
Schwefelsaurer Kalk . .	1,4 4	1,11	0,59	0,73	0,61	0,05	0,57	0,47	1,08	1,01
Wasser	3,48	4,30	6,07	6,61	1,74	6,48	6,68	7,00	7,00	5,46
	100,00	100,00	100,00	99,98	100,20 *)	100,00	99,99	99,99	99,99	100,00 †)

*) Dazu 0,23 Unlösliches.

†) Dazu 0,13 schwefelsaure Bittererde und 0,15 kohlensaurer Kalk.

Chemischer Bestand.

	K. v. Hauer u. Horsinek				Heine		
	Ischl			Eben-see	Dürren-berg	Artern	Kösen
	Vorgang-salz	Mittel-salz	Nach-gangsalz				
Chlornatrium . . .	92,43	95,85	96,89	96,44	96,06	96,53	95,72
Chlorkalium	—	—	—	—	—	—	0,34
Chlormagnesium . .	0,16	0,16	0,12	20,6	0,21	—	0,46
Chlorcalcium . . .	—	—	—	—	—	—	—
Schwefelsaures Kali	—	—	—	—	—	—	0,64
Schwefels. Natron .	1,99	1,08	0,73	0,56	—	0,36	—
Schwefelsaurer Kalk	0,58	1,16	0,14	1,24	1,28	0,46	1,41
Wasser	4,84	1,75	2,12	1,06	2,15	1,86	1,43
	100,00	100,00	100,00	99,92	99,99 *	99,99 †	100,00

*) Dazu 0,28 kohlensaure Bittererde und 0,01 Kieselerde.

†) Dazu 0,78 kohlensaure Bittererde.

Viehsalz.

In Deutschland wie in einigen anderen Ländern ist das Kochsalz Gegenstand des Regiebetriebs und deswegen der freien Betriebsamkeit entzogen. Der Verkaufspreis enthält eine Staatsabgabe, eine Steuer. Um nun die Industrie, namentlich auch die Landwirthschaft, zu stützen, pflegt man das Kochsalz für manche industrielle Zwecke, sowie für das Füttern des Viehes, billiger abzugeben und der Controlle wegen diese Salzgattungen zu „degeneriren“ d. h. mit Stoffen zu versetzen, welche das Salz für nicht steuerfreie Zwecke unbrauchbar machen. Einige wenige Procente Zusatz von Eisenoxyd, Wermuth, Kohlenpulver etc. zu dem unreineren Kehr- oder gemahlenen Steinsalz geben das sogenannte „Viehsalz“. Zu Fabrikzwecken pflegt man das Kochsalz mit Schwefelsäure, Glaubersalz und dergleichen je nach Verwendung zu versetzen. In der Saline Kissingen z. B. mengt man zu Viehsalz 98 Gwth. Kochsalz, 1 Theil Ocker, 1 Theil Wermuth, auf den übrigen bayerischen Salinen 25 Gwth. Kochsalz, 73 Gwth. Steinsalz, 1 rothe Farbe, 1 Kohlenpulver. — Folgendes ist eine Uebersicht der Zusammensetzung verschiedener Sorten Viehsalz.

	Z ö l l e r			
	Reichen- hall	Rosen- heim	Berchtes- gaden	Traun- stein
Chlornatrium	85,39	84,28	84,74	84,41
Chlormagnesium	1,22	1,19	1,31	0,80
Schwefelsaures Natron	0,88	1,02	0,40	0,90
Schwefelsaurer Kalk	3,30	3,14	3,13	3,26
Kohlensaurer Kalk	1,04	—	—	—
Eisenoxyd	0,71	—	—	—
Kieselerde und Unlösliches . .	1,44	4,83	4,96	5,19
Organische Substanz	1,60	—	—	—
Wasser	1,24	1,57	1,45	1,43
	96,82	96,03	95,99	95,99

	Verschiedene Sorten (Wackenroder)					
Chlornatrium	95,83	95,45	95,73	87,29	83,03	88,77
Sonstige Salze	1,67	1,63	1,90	6,85	11,54	5,86
Gesetzliche Beimischung .	0,79	1,00	1,43	3,91	3,68	3,70
Wasser	1,71	1,92	0,94	1,95	1,75	1,67
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Borax und Borsäure.

Man hat Grund, die Bezeichnung „Borax“ von dem Hebräischen „borith“ (arabisch „baurach“) abzuleiten, welche Ausdrücke jedoch ursprünglich ganz andere natürliche salzartige Producte als heutzutage bezeichneten. Darüber, ob der Borax modernen Begriffs den Alten*) und der arabischen Chemie bekannt war, haben sich keine bestimmten Beweise auffinden lassen. Was die Alchymisten anbelangt, so verstanden diese lange Zeit unter Borax Salze und Zubereitungen überhaupt, welche von den Goldschmieden zum Löthen gebraucht wurden, so Alaun, Ammoniaksalze, Weinstein, Harze und dergleichen. Dass man aber in diesem

*) Was sie Chrysocolla nannten, war nicht Borax sondern ein Präparat aus Kupfer und Urin.

Geschichte. Zeitalter zugleich den Borax heutigen Begriffs, wenn auch nicht seiner Natur, seinem Ursprung und seiner Gewinnung, so doch seiner Anwendung nach kannte, beweist der bei verschiedenen Schriftstellern, wohl zuerst bei Basilius Valentinus (2. Hälfte des 15. Jahrhunderts), vorkommende Ausdruck „Venedischer Borrax“ und bei Libavius (1595) „*Borax venetianus*“. Ohne Zweifel ist hier der aus dem asiatischen „Tinkal“ von den venetianischen Raffinerien zu Markt gebrachte heutige Borax zu verstehen. Th. Baron hat zuerst 1747 bis 1748 dargelegt, dass dieses Salz im Wesentlichen eine Verbindung des durch Homberg 1702 bekannt gewordenen „*sal sedativum*“ (Borsäure) mit Natron sei. Seitdem ist der Begriff Borax ausschliesslich auf diese Verbindung eingeschränkt.

Zu dem Tinkal kam im Anfang des 19. Jahrhunderts, als Quelle der Gewinnung der Borsäure und ihrer Verbindungen, die Ausbeutung der vulcanischen Districte im Toscanischen, ganz neuerdings noch die in Amerika und Afrika aufgefundenen Lager von Borsäureverbindungen, der „Tiza“, des „Rhodizit“ etc. hinzu. Die ebenfalls natürlich vorkommenden Minerale „*Borocalcit*“ und *Boracit* sind zur Zeit mehr für die Zukunft als für die Gegenwart von technischem Interesse.

Der Borax findet die meiste Anwendung: in der Heilkunde, in den Künsten, beim Löthen und Schmelzen der Metalle, besonders der edlen Metalle, und beim Färben der letzteren; dann als Flussmittel überhaupt, als Bestandtheil einiger Arten Glas, namentlich aber vieler glasartiger Zusammensetzung, der Glas- und Porzellanfarben, der Emaille, der Glasuren der höheren Töpferei und ähnlicher Dinge.

Der Tinkal.

Vorkommen.

Ein Hauptarm des Indus, und zwar in dem nördlich von dem Himalah gelegenen Theil seines Stromgebietes, ist der Sing-chab-ab, welcher Ladrack und einen Theil von Thibet durchströmt. Sein Lauf, etwa von dem Orte Leh im Westen, über Rudock und Schipki bis Gardope im Osten, bezeichnet die durch unerschöpfliche Vorräthe von Tinkal, dem am längsten bekannten und gebrauchten Material der Boraxgewinnung, ausgezeichnete Gegend. Er findet sich dort neben Kochsalz in einer Reihe von Salzseen, von denen der berühmteste nach Turner Teshu-Lumbu (Tezhoo-Lomboo) oder Lubrong und Labrang heisst (Pater Rovato nennt ihn Nechal, sofern darunter nicht ein ganz verschiedenes Becken zu verstehen). Dieser See hat keinen Zufluss und soll durch Verdunsten seiner Wasser am tiefsten Theil gewöhnliches Salz, an den Ufern des seichten Theils dagegen Tinkal absetzen.

Nach den Berichten von Clouet, der jene Gegenden besucht hat, hängen jene Seen in ähnlicher Weise wie die Borsäure führenden Soffionen in Toscana (s. u.) mit den vulcanischen Erscheinungen des Bodens zusammen. Sie sollen aus einer Reihe unter sich verbundener seichter

Becken bestehen, in welche ganz ebenso wie bei den Lagunen aus der Tiefe aufsteigende Dampfstrahlen münden. Warum aber die asiatischen Seen Borax und nicht Borsäure enthalten, wie die italienischen, ist nicht erklärt. Während der kälteren Jahreszeit füllen sie sich mit einem milchigen, etwas faulig riechenden Salzwasser von einem dem Seewasser ähnlichen Geschmack; während der heissen Jahreszeit verdunstet dieses Wasser und hinterlässt gewöhnliches Salz und Tinkal. Bei dem grossen See Teschu-Lumbu soll sich jenes am tiefsten Theil, der Tinkal an den seichten Ufern absetzen. Sonst ist wenig über dieses merkwürdige Vorkommen bekannt, welches übrigens seit der Entdeckung der italienischen Borsäure nur noch wenig Interesse hat. Man unterschied zwei Sorten Tinkal, eine geringere, die über Indien zur See, und eine bessere, die durch Caravanenhandel über Persien, das caspische Meer und von da über Petersburg nach Europa ging. Ursprung.

Die gewöhnliche Form des Tinkal sind kleine, flache, prismatische, an den Enden ausgebildete, weissliche, oft gelb-, grau-, bläuliche oder grünliche und ziemlich klare Krystalle, die aber, so wie sie der Handel bringt, von einer halb thonigen, halb fettig schmierigen Masse umgeben sind. Manche Sorten bilden durch Uebermass dieses Ueberzugs grün braune zusammengeballte Klumpen. Die schmierige Masse fühlt sich fettig an und riecht nach Seife. Diese letzte Eigenschaft rührt von einer Verbindung aus Natron und einem fettartigen Stoffe her, welcher die Krystalle umgiebt. Das Fett kann durch Säuren abgeschieden werden und stellt dann ein dunkelbraunes, in Aether lösliches ranziges Oel dar. Beschaffenheit.

Die Vermuthung von Martius, dass der Ueberzug künstlich sei und die Tinkalkrystalle, ähnlich wie man die orientalischen Edelsteine mit Oel befeuchtet, um das Abscheuern beim Transport zu verhindern, mit jener seifigen Masse versehen würden, hat Clouet bestätigt.

Seit alten Zeiten ist der rohe Borax in den Seestädten gereinigt oder „raffinirt“ worden. Lange Zeit gehörte diese Kunst als Geheimniss ausschliesslich noch Venedig an (woher die Bezeichnung venetianischer Borax), bis sie später auch an holländische Plätze, z. B. Amsterdam, übergang und im Jahre 1805 öffentlich bekannt wurde. Es gab zwei verschiedene Wege der Reinigung. Reinigung.

Nach dem einen scheidet man die Unreinigkeiten mit Kalk ab, indem man den Tinkal zuerst in wenig kaltes Wasser einweicht und nach und nach unter Umrühren 1 Proc. gelöschten Kalk zusetzt. Das trübe Kalkwasser wird abwechselnd abgelassen und, nachdem sich die Unreinigkeiten durch Ruhe auf dem Boden abgesetzt, klar wieder zurückgegossen, der Tinkal aufs Neue damit abgewaschen und so mehrmals wiederholt. Auf diese Art wird der grösste Theil der seifenartigen Verbindung genommen, der Rest aber dadurch beseitigt, dass man die Krystalle in kochendem Wasser löst und etwa 2 Proc. Chlorcalcium hinzufügt. Es entsteht Chlornatrium und eine unlösliche Kalkseife auf der anderen Seite, welche man durch Abseihen entfernt. Die Anwendung des Kalkes

Reinigen.

erleichtert zwar die Klärung der Flüssigkeit, kann jedoch leicht durch Bildung von unlöslichem borsäurem Kalk einen Verlust nach sich ziehen, der sie weniger empfehlenswerth macht.

Das andere Verfahren besteht darin, dass man den gepulverten Tinkal in ein Fass mit durchlöcherter Boden bringt und so lange mit einer Aetznatronlauge von 1,034 specifischem Gewicht wäscht, als diese noch gefärbt abläuft. Durch die Lauge wird nämlich die seifenartige Materie viel löslicher gemacht. Nach dem Abtropfen löst man die Krystalle in Wasser auf und setzt 12 Proc. Soda zu, wodurch die fremden Stoffe und Erden herausgefällt werden, die man abseiht.

In beiden Fällen dampft man die gewonnene Boraxlösung auf 20° bis 21° B. ein und verfährt mit der Krystallisation wie weiter unten bei dem künstlichen Borax gelehrt wird.

Nach Clouet soll man den gemahlenen Tinkal mit 10 Proc. Chilisalpeter bei mässigem Feuer in Gusseisenpfannen calciniren, um den fettigen Stoff der seifenartigen Masse zu zerstören*), den mit Kohle gemengten Rückstand mit Wasser ausziehen, filtriren und zur Krystallisation bringen. Um gekörnten Borax zu erhalten, soll man die Lauge auf 28° B. eindampfen, dann in ein bleiernes Gefäss laufen lassen und stark umrühren zur möglichst raschen Abkühlung; es fällt dann ein Krystallmehl, welches von der Mutterlauge getrennt und getrocknet wird. Es ist reiner als der Borax in groben Krystallen, namentlich reiner von schwefelsaurem Kali.

Das Vorkommen des Tinkal, oder doch des natürlichen Borax an anderen Orten (bei Halberstadt, in Siebenbürgen, Persien, auf Ceylon, bei Potosi in Amerika etc.) sind von mineralogischem, nicht von technischem Interesse. Nur die in Californien aufgefundenen Lager scheinen eine Zukunft von praktischer Bedeutung zu haben.

Die Tiza.

Ursprung.

Seit einigen Jahren ist das Vorkommen eines borsäurehaltigen Minerals im südlichen Peru und zwar in der Pampa del Tamarugal (Provinz Tarapacca) bekannt geworden. Es findet sich im Westen dieser Pampa in den sogenannten „Calichales“ unabhängig von den jener Gegend ebenfalls eigenen Salpeterfeldern (vergl. Salpeter), oder doch nur ausnahmsweise bis an die Grenze derselben reichend, und wird unter dem Namen „Tiza“ versendet. Es sind davon bis jetzt im Ganzen 20,000 bis 25,000 Centner nach Europa und zwar meist nach England gegangen (Reck). Wenn nach anderen Angaben das Mineral in Chili, nach noch anderen in und sogar unter dem Salpeterlager vorkommt, so ist das wohl ein Irr-

*) Blosses Calciniren ohne Salpeter würde wohl ebenfalls genügen, um das Fett zu zerstören, zumal in seiner Verbindung mit Natron.

thum, zum Theil davon herrührend, dass die Tiza aus demselben Hafen Ursprung. Iquique verschifft wurde, wie der Chilialpeter.

In den Calichales findet sich unter einer im Ganzen dünnen Kruste aus Kalk, Erde und Salz eine weiche, weissliche, thonige Sanderde, und in dieser das Mineral nicht in Lagern oder Gängen, sondern in Gestalt isolirter unregelmässiger Knollen von schmutzig grau- oder weissgelber Farbe, von den Arbeitern wegen der grossen Aehnlichkeit in Form und Ansehen „Papas“, d. i. Kartoffeln, genannt. Sie sind von der Grösse einer Haselnuss bis zu der eines Eies und darüber, in der Regel zwischen 5 bis 35 Gramm schwer. Nach der Entfernung jener Decke mit der Haue, werden die Papas aus der darunter liegenden Schicht einfach mit der Schaufel gefördert.

Diese Knollen saugen begierig Wasser ein; sie bestehen aus einer lockeren, blendend weissen, bald mehr faserigen, bald schuppigen, feinkrystallinischen, durchscheinenden Masse von starkem Fett-, auch Perlemutter und Seidenglanz. Nur die Oberfläche und äussere Schicht ist durch Einmischung eines grauen oder hellbraunen Staubes gefärbt. Ausser dieser äusserlich anhängenden Verunreinigung ist die Masse noch von Steinsalz, Natronalpeter, Glauberit (Brogniartin) durchdrungen; auch Gypskrystalle und Sand sind in wechselnder Menge eingebettet. Die weisse Masse an sich ist, wie die nachstehende Uebersicht einer Anzahl Analysen hier unten und auf der folgenden Seite ergibt, wesentlich aus Borsäure, Kalk, Natron und Wasser zusammengesetzt. Bestand, chemischer.

Dasselbe Mineral oder wenigstens ganz ähnliches Mineral (vergl. Nr. 12 der Tabelle Seite 92) ist unter unbekannten Umständen von der Westküste Afrikas nach Europa gekommen. Auch in Neuschottland und Nordamerika hat man es gefunden.

Tiza von Südamerika.

	Lecanu.	Hayes.
Borsaurer Kalk	26,35	41,34
Borsaures Natron	13,44	—
Gebundenes Wasser . . .	34,60	27,16
Chlornatrium	9,87	6,40
Schwefelsaures Natron . .	5,04	23,20
Unlösliches	10,70	1,90
	100,00	100,00

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Tiza von Südamerika.											Rhodizit, Westküste von Afrika.
	Ulex	Allan Dick	Reichardt	Salvetat			Stein	Phipson	Kraut	Lunge	Kletinsky	
Borsäure	49,50	45,66	52,26 *)	50,69 *)	12,11	30,18	34,74	46,46	34,71	40,10	44,38	36,91
Natron	8,80	8,22	—	—	8,95	7,24	8,33	5,17	11,95	7,55	5,58	10,13
Kalk	15,80	14,32	10,44	10,39	16,32	11,00	15,78	14,03	14,45	14,05	12,69	14,02
Gebund. Wasser	25,90	27,22	34,88	34,54	41,25	45,50	35,00	32,61	34,00	34,67	36,85	37,40
Chlornatrium .	—	2,65	—	—	4,21	1,86	0,81	1,89	—	3,63	0,50†)	—
Chlorcalcium .	—	—	1,47	1,89	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwefels. Kalk	—	—	0,91	1,82	—	—	—	—	—	—	—	—
Kali	—	0,51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Chlor	—	—	—	—	—	—	—	—	1,34	—	—	1,33
Schwefelsäure .	—	1,10	—	—	10,66	1,72	0,34	—	1,10	—	—	0,50
Kieselerde . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	0,60	—	—	—
Sand (Erde) . .	—	0,32	—	0,67	8,00	2,50	2,90	—	2,00	—	—	—
	100,00	100,00	99,96	100,00	101,50	100,00	97,90	100,16	100,15	100,00	100,00	100,29

*) Der Natrongehalt ist ursprünglich überschoten, demnach wohl als Borsäure berechnet.

†) Magnesia.

Ausser den in der Tabelle aufgeführten Stoffen sind noch in unbestimmbarer Menge nachgewiesen: Phosphorsäure, Salpetersäure, Kieselerde, Jod, Brom, Ammoniak, Bittererde und Thonerde. Constitution.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass man hier nicht mit ebensoviel verschiedenen Mineralspecies als Analysen zu thun hat, namentlich wenn man bedenkt, von welchem Einfluss hier die Einmischung der anderweitigen Salze, die Unsicherheit in der Bestimmung des Natrons und namentlich der Borsäure*) sein muss. Darnach ist der Werth der Formeln**) zu beurtheilen, die man für den wesentlichen Bestand aus den Analysen berechnet hat. Die Chemiker und Mineralogen haben im Zusammenhang mit dieser Unsicherheit das Mineral unter mannichfachen Namen***) aufgeführt. Lunge stellte die constante chemische Zusammensetzung der Tiza völlig in Abrede. Aber Kraut hat gezeigt, dass alle diese Analysen sich auf ein und dasselbe Mineral beziehen, und dass die abweichenden Resultate ihre Ursache weniger in der Verschiedenheit der Zusammensetzung, als vielmehr in der abweichenden Behandlung oder Art der Berechnung haben. Er stützt sich dabei auf die Erfahrung, dass das Borat der Tiza durch Wasser zerlegt wird, auf die Art wie die Schwefelsäure darin gebunden ist und auf die Sättigungscapacität der an Borsäure gebundenen Basen. Man hat daher wohl mit ihm die natürlichen Borate der in Rede stehenden Art von Peru, sowie die von Nordamerika, Neuschottland und von der Westküste Afrikas alle als von gleicher Constitution zu betrachten und sich daher vereinigt, dieselben unter der Bezeichnung Boronatrocaltit zusammenzufassen.

Der Boronatrocaltit giebt in der Wärme sein chemisch gebundenes Verhalten. Wasser ab: nach Stein bei 100° 7,5 Proc., bei 100° bis 200° 19,25 Proc., bei noch höherer Temperatur 5,86 Proc., zusammen die 32,61 Proc. Nro. 8 der Tabelle; nach Kraut bei 115° bis 120° 17,11 Proc., in der Glühhitze noch 17,74 Proc., zusammen 34,85 Proc. (Nro. 10 der Tab.). Er schmilzt bei fortgesetzter Glühhitze zu einem farblosen Glase und giebt so ohne Weiteres ein treffliches Flussmittel ab, welches den Borax in vielen Fällen vollkommen ersetzt. Weder in kaltem noch in kochendem Wasser ist er seinem ganzen Bestande nach auflöslich; er giebt viel-

*) Der Gehalt davon wird in der Regel (so in den obigen Analysen bis auf eine einzige Ausnahme) nicht bestimmt, sondern durch Ergänzung der Summe der übrigen Bestandtheile auf 100 Gewichtstheile berechnet.

**) Stein: $8\text{BO}_3 + 3\text{CaO} + \text{NaO} + 22\text{HO}$
 Lecanu, Ulex: $5\text{BO}_3 + 2\text{CaO} + \text{NaO} + 10\text{HO}$
 Kraut: $5\text{BO}_3 + 2\text{CaO} + \text{NaO} + 15\text{HO}$
 Phipson: $4\text{BO}_3 + 2\text{CaO} + \text{NaO} + 16\text{HO}$
 Kletzinsky: $3\text{BO}_3 + \text{CaO}_3 + \text{NaO} + 12\text{HO}$
 Lunge: $14\text{BO}_3 + 5\text{CaO} + 2\text{NaO} + 42\text{HO}$

***) Nemlich: Hydroboracit, Hydroborocalcit, Borocalcit, Hayesin, Rhodizit (sonst nur natronfreies Kalkborat bezeichnend), Boraxkalk, Tinkalzit, natürlicher borsaurer Kalk u. s. w.

mehr an das Wasser beim Auswaschen fortwährend Natron ab, aber nie den ganzen Gehalt. Es enthielten die Rückstände vom Auswaschen mit

	Borsäure	Natron	Kalk	Wasser
kaltem Wasser . .	47,20	6,38	16,24	30,18
heissem Wasser . .	48,22	5,82	17,68	28,68

in 100 Theilen. Aus dem heissen Wasser setzten sich schuppige Krystalle von der Zusammensetzung 3BO_3 , 2CaO , 6HO ab (Kraut). Mineralsäuren lösen ihn leicht und vollständig unter Abscheidung der Borsäure. Auch Essigsäure löst ihn vollständig. Mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in der Siedhitze wird er zu Borax und zu kohlensaurem Kalk zersetzt. Aus Salmiak treibt der Boronatrocalcit eine seinem Gehalt an Basen äquivalente Menge Ammoniak aus; so Nro. 10 der Tabelle 28,8 Gewichtstheile.

Verarbeitung.

Schon im Jahr 1862 bildete sich im Heimathland der Tiza eine Aktiengesellschaft zu ihrer Verarbeitung; der Betrieb wurde jedoch wegen ungünstiger Conjunctionen bis auf weiteres wieder eingestellt. Da die Ausfuhr in jenem Lande verboten ist, so hat das neue Mineral bis jetzt nur als Schmuggelwaare verschifft werden können. Was auf diesem Wege nach Europa kam ist so gut wie ausschliesslich in England verarbeitet, wo dasselbe Haus, welches den Handel mit toskanischer Borsäure monopolisirte, auch den Handel mit Tiza an sich gezogen. Die grosse Aufmerksamkeit, welche man dem neuen Produkt vor einigen Jahren daselbst zugewendet, hat neuerdings wieder sehr nachgelassen, theils wegen der Unsicherheit der Zufuhr, theils wegen der grossen Schwankungen im Borsäuregehalt der Waare (zwischen 50 und 12 Proc. s. d. Tabelle) bei gleichem äusseren Ansehen.

Nur wenige von den Vorschlägen zur Verarbeitung der Tiza auf Borsäure und Borax scheinen praktischen Werth zu besitzen. So stiess man bei der Zersetzung mit schwefelsaurem Ammoniak und der mit Schwefelsäure auf Schwierigkeiten. Es bildet sich dabei nämlich schwefelsaurer Kalk, der zum bei weitem grössten Theil ungelöst bleibt und durch Einhüllen der Theilchen des zerkleinerten Minerals die Vollständigkeit der Zersetzung beeinträchtigt. Auch die Verarbeitung mit Soda im Flammofen, sowie mit Soda auf nassem Wege soll mehr oder weniger zu ungenügenden Ergebnissen geführt haben, insofern dieses Alkali den Kalk wegen der starken Verwandtschaft desselben zur Borsäure nicht vollkommen genug abscheidet.

Nach der Patentbeschreibung der letzteren Methode bringt man das gepulverte Mineral in einer bleigefütterten Tonne mit Wasser durch ein schlangenförmiges Dampfrohr zum Sieden, und setzt eine dem Kalkgehalt äquivalente Menge kohlensaures Natron (Soda) zu. Unter Mitwirkung fortgesetzter Dampfheizung zersetzen sich beide, es bildet sich ein starker Niederschlag von kohlensaurem Kalk und eine Lösung von borsaurem Natron. Diese letztere bringt man zur Krystallisation ebenso wie dies weiter unten angegeben wird.

Am besten hat sich nach Lunge die Zersetzung der Tiza durch Salzsäure bewährt. Das eigentliche Mineral, d. h. der reine faserige Kern, löst sich darin unter Bildung von Chlorcalcium, Chlornatrium und freier Borsäure ohne Rückstand; nur die äussere harte Kruste nicht, die vorzugsweise den schwefelsauren Kalk mit sandigen und erdigen Theilen enthält. Es ist daher durchaus rathsam, das feingemahlene Mineral vor der Aufschliessung zu schlämmen; dadurch lassen sich die Theile der schwereren harten Kruste sehr gut von den leichten faserigen Theilen des Kerns trennen. Man übergiesst nun 3 Theile des geschlammten Materials *) in Gefässen von Blei, oder geöltem (getheertem) Holz mit 2 Thln. käuflicher Salzsäure und 6 Thln. Wasser und hält das Gemenge so lange bei der Siedhitze, unter Ersatz des verdunsteten Wassers, bis die Lösung erfolgt ist. Es bleibt ein unbedeutender Bodensatz, von welchem man die klare Lösung durch Absitzen und Ablassen mit dem Heber trennt. Beim Erkalten krystallisirt daraus die Borsäure fast vollständig heraus, während das Chlornatrium und Chlorcalcium mit etwas überschüssiger Salzsäure als Mutterlauge zurückbleiben.

Die Krystalle werden nach dem Abtropfen gepresst oder in der Centrifugalmaschine von der Mutterlauge befreit, mit Wasser gewaschen und nochmals gepresst oder geschleudert. Sie können dann getrocknet oder wie es weiter unten gelehrt wird, zu Borax verarbeitet werden.

Die Rückstände der Behandlung unterwirft man, wenn sie sich in hinreichender Menge angesammelt haben, nochmals einer Behandlung mit dieser Säure. Auch die in der Mutterlauge verbleibenden Antheile Borsäure, obwohl sie die Gewinnung kaum lohnen, kann man durch Fällen mit Kalk zu Gute machen. Man erhält sie so als Niederschlag von borsaurem Kalk, den man bei der Aufarbeitung der Rückstände zusetzt.

Lunge erhielt nach seinem Verfahren von 100 Thln. Rohmaterial 47 Proc. krystallisirte oder 30 Proc. wasserfreie Borsäure.

In England bereitet man aus der Tiza auch unmittelbar ein Material für die Glasuren des feinen Steingutes etc. Zu dem Ende versetzt man das gepulverte Mineral mit Soda nebst Sand, Kaolin, Feldspath u. s. f. Das Gemenge frittet man in einem Ofen bei der Rothglühhitze, mahlt die Fritte fein, worauf sie in der Töpferei verwendbar ist.

Boracit und Stassfurtit.

Der Boracit, der sich namentlich in Lüneburg als ein Mineral in ausgebildeten Krystallen findet, ist mit Chlormagnesium verbundene borsäure Magnesia, nach Heintz $2 [3 \text{MgO}, 4 \text{BO}_3] + \text{Cl Mg}$. In dem

*) Bei einem mittleren Gehalt von 40 Proc. Borsäure. Bei etwaigen Abweichungen von diesem mittleren Gehalt ist die Vorschrift darnach abzuändern. Dabei ist zu beachten, dass die Abscheidung der Borsäure nur ihr halbes Aequivalent Salzsäure erfordert.

Salzbergwerk von Stassfurt (vergl. S. 35 dieser Abtheilung) kommen in der oberen oder Carnallit-Region in zerstreuten (meist Carnallit einschliessenden) Knollen von Hirsekorn- bis Kopfgrösse, einer derben, schneeweissen, kreideartigen, an der Luft (durch Beimengung von etwas kohlen-saurem Eisenoxydul) gelblich werdenden Masse vor, die man anfangs für derben Boracit nahm. Später fand man, dass sie ausser den Bestandtheilen des Boracits noch gebundenes Wasser enthält und unterschied sie als Stassfurtit. Von diesem Mineral, von welchem jährlich nur etwa 200 Ctr. gefördert werden, macht man zur Zeit ebenso wie von dem Boracit noch keine technische Anwendung.

Der Stassfurtit ergab lufttrocken 58,4 Proc. (Ludwig), gewaschen zwischen 60,6 und 69,4 Proc. Borsäure (Heintz, Potyka); der Boracit gewaschen 61,2 bis 62,9 Proc. (Heintz, Potyka) Borsäure.

Die Borsäure.

Soffioni und
Lagoni.

Die ausgedehnte Gewinnung von Borsäure im ehemaligen Grossherzogthum Toscana steht mit den eigenthümlichen vulcanischen Erscheinungen des Landes im Zusammenhang. In dem Landstrich zwischen Volterra, Siena, Massamaritima und der See liegt der von der Cecina durchströmte Landstrich der sogenannten Maremmen. In dieser öden, wüsten, wie verbrannt aussehenden Gegend von 3 bis 4 Meilen in der Länge erfüllen zahlreiche dem Boden mit Geräusch entsteigende Dampfströme (*Fumarolen*, *soffioni*) die Umgebung mit Wolken von Qualm und Dunst. Die Soffionen strömen theils unmittelbar in die Luft, theils durch Wasseransammlungen in den Vertiefungen und Einsenkungen des Bodens (*lagoni*), deren schwarzen schlammigen Inhalt sie unter Wallen und Brodeln oft klafferhoch aufspritzen. Die Temperatur der Lagoni beträgt in der Regel nicht über 89° C. Da wo der Boden heiss ist, sind sie mehr Ausströmungen von Gas als von Dampf (*Fumachi*, *Putizze*); zwischen durch, wo die Dämpfe Gelegenheit finden, sich unterirdisch zu verdichten, rinnen heisse von Schwefel milchige Quellen.

Indem die Soffionen durch mitgerissene Theile der Gesteine, die sie durchdringen, durch Sublimate und Schlamm ihre Ausgänge verstopfen und neue aufsuchen, ergiebt sich eine Art Wanderung, die sich namentlich an den Bergabhängen aufwärts bethätigt. Die Spuren dieser Wanderung wie das Gesamtbild der Erscheinungen lässt schliessen, dass die beschriebene vulcanische Thätigkeit an Umfang und Wirksamkeit im Laufe der Zeit abgenommen hat. Die Fumarolen bezeichnen die Durchbrüche des Gabbro durch den Apenninenkalk der oberen Kreideschichten. Auch die Oberfläche des Bodens ist mehrentheils Kalkstein, häufig in Gyps umgewandelt, in den Niederungen ein blaugrauer Thon oder Mergel.

Die Gesteine werden von den durchbrechenden Fumarolen vielfach zersetzt und angegriffen; die Bestandtheile der letzteren verbinden sich mehr oder weniger mit denen der ersteren, oder setzen sich für sich in

fester Form ab. So bilden sich mannichfache mineralische Producte und Sublimate um die Ausgänge der Fumarolen: Gyps, Lagunit (gewässertes borsaures Eisenoxyd), gewässerter borsaurer Kalk, borsaure Bittererde, Borax, Larderellit (gewässertes borsaures Ammoniak), krystallisirte Borsäure, schneeweisses schwefelsaures Ammoniak, Boussingaultit *), dann Schwefelkrystalle.

Soffioni und
Lagoni.

Der Schlamm der Lagonibecken besteht aus Mergelthon des Untergrundes mit Schwefeleisen gefärbt, und enthält schwefelsauren Kalk, die Salze der Schwefelsäure und unterschwefligen Säure mit Ammoniak, Bittererde, etwas Kali und Natron, freier Schwefelammonium und kohlensaures Ammoniak.

Die Soffionen befinden sich vor ihrer Ausströmung unter ziemlich starkem Druck; ihre Temperatur ist nach Larderel 120°, nach Anderen 104° bis 115°, nach Payen 97° bis 100° C. Vermuthlich ist die Temperatur in dem einen Fall vor, in dem anderen Falle nach dem Austritt der unter starkem Druck aus dem Boden tretenden Dämpfe gemessen.

Die Soffioni bestehen aus einem Antheil permanenter Gase mit einer überwiegenden Menge Wasserdampf und einer Beimengung von verschiedenen festen Körpern. Die beständigen Gase sind fast ihrer ganzen Menge nach Kohlensäure mit etwas Schwefelwasserstoff, wenig Stickstoff und nur Spuren von Sauerstoff oder gar keinem (C. Schmidt, Deville und Leblanc). Payen fand über 40 Volum Kohlensäure auf 1 Volum Schwefelwasserstoff. Nach Deville und Leblanc kommen auch noch von Kohlenwasserstoffen dazu. Es müssen sehr kleine Mengen sein, denn nach C. Schmidt ist das nach Wegnahme des Wasserdampfes und der Kohlensäure bleibende Gasgemenge nicht brennbar, auch unfähig, die Verbrennung zu unterhalten.

Die wässerige Flüssigkeit, wie man sie durch Abkühlung der Dampfströme erhält, ergab bei der Untersuchung: Salze der Schwefelsäure, der Salzsäure, der Kohlensäure mit Ammoniak in vorwiegender, dann mit Kali, Lithium (Rubidium), Kalk, Bittererde, Eisenoxyd, Thonerde in geringer Menge; weiterhin als von dem Dampfstrom mit fortgerissene Gesteintheile mit Kieselerde, Thon und Silicaten, endlich eine organische Substanz von einem den Seefischen ähnelnden Geruch. Das Verdichtungswasser der Soffioni röthet Lackmus, bräunt aber zugleich Curcumapapier, wenn es darauf trocknet, und theilt der Weingeistflamme eine eigenthümliche grüne Färbung. Dieses Verhalten erweist die Gegenwart des wichtigsten Bestandtheils, nämlich der Borsäure. Ihre bis jetzt nicht bestimmte Menge ist jedenfalls höchst gering; Payen gelang es gar nicht sie aufzufinden, C. Schmidt schätzt ihre Menge auf Grund indirecter Versuche auf etwa 0,1 Proc. des Verdichtungswassers. Wenn der Dampfstrahl bei

*) Eine Verbindung von schwefelsaurem Eisen (Magnesia, Natron) mit schwefelsaurem Ammoniak und Wasser.

Soffioni und seinem Austritt durch das Wasser der Lagoni streicht, so nimmt dieses in einem gewissen, obwohl beschränkten Mass Borsäure auf; immerhin soviel, dass sie im Lagenwasser etwa die dreifache Menge beträgt, als im Verdichtungswasser der Soffionen.

Die als chemischer Bestand der Fumarolen angeführten festen Stoffe finden sich durchaus nicht gleichmässig in allen. Einige führen kaum etwas anderes als Borsäure, in anderen sind die begleitenden Stoffe und Salze so vorherrschend, dass die Borsäure kaum nachweisbar erscheint: in einigen sind nur Spuren von Lithiumsalzen, in anderen bestimmbare Mengen. Manche Soffioni, z. B. in der Anstalt von Durval, sind gänzlich frei von Ammoniaksalzen, während andere füglich als Quelle der fabrikmässigen Gewinnung dieser Salze dienen können.

Die Beobachtung von Bechi, wonach vier Soffioni in der Nähe von Travale in 24 Stunden

Borsäure	organische Stoffe	schwefelsaures Ammoniak
150 Kilogr.	320 Kilogr.	1500 Kilogr.
schwefelsaures Eisen	schwefelsaure	sonstige schwefelsaure
und Mangan	Bittererde	Salze*)
750 Kilogr.	1750 Kilogr.	530 Kilogr.
zusammen mithin 5200 Kilogr. organischer Stoffe und Salze liefern, giebt einen Begriff von der Masse des durch die vulcanische Thätigkeit zu Tage geförderten Materials.		

Bei der grossen Tiefe, aus der die vulcanischen Dämpfe aufsteigen, und den noch immer unvollkommenen Beobachtungen über die Erscheinung selbst lässt sich keine sachlich begründete Erklärung von dem Ursprung der Borsäure und der sie begleitenden Körper geben, man hat nur Vermuthungen darüber aufgestellt. Dumas versuchte die Erklärung durch Annahme eines Lagers von Schwefelbor in der Tiefe, welches sich durch das herandringende Seewasser zersetze; Andere (Warrington, Bechi, R. Wagner) durch Annahme von Stickstoffbor. Man weiss jedoch von dem Vorkommen weder der einen noch anderen Borverbindung das Geringste, weder in den Maremmen, noch sonst wo. Bolley erklärt dies Auftreten der Borsäure aus der Einwirkung des (stets im Bereich des Vulcanismus auftretenden) chlorwasserstoffsäuren Ammoniaks auf borsäure Salze in der Wärme, welche dadurch unter Bildung von Chlormetallen, Ammoniak und Borsäure zerlegt werden, wie dies beim Borax, Datolit, Boracit z. B. der Fall. Bischoff macht darauf aufmerksam, dass verschiedene borsäure Salze, u. a. der Boracit (s. S. 95), schon beim blossen Erhitzen mit Wasser Borsäure abgeben. Nach Bechi nimmt über glühenden borsäuren Kalk geleiteter Wasserdampf Borsäure in Menge mit fort. Das Auftreten des Ammoniaks und Schwefelwasserstoffs sind dann als nicht unmittelbar mit der Borsäure zusammenhängende Nebenerscheinungen (Zersetzung der organischen Substanz, der daran reichen

*) Des Kalis, Natrons, Kalks, Strontians und der Thonerde.

umgebenden Gesteinschichten, oder des Seewassers; ebenso des Schwefel-eisens der Gesteine) zu begreifen.

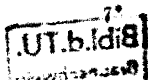
Gewinnung der Borsäure.

Das Vorhandensein der Borsäure in den toscanischen Maremmen und zwar in dem Lagone des Monte rotondo ist zuerst durch Franz Hoefler Hofapotheker unter Leopold I in Florenz, durch dessen Schrift „Nachricht von dem in Toscana entdeckten Sedativsalz etc. etc.“ bekannt geworden; er wies darin nach, dass die im Lagoniwasser gefundene Säure mit Natron Borax liefere, und zwar von grösserer Reinheit als der venetianische. Geschichte.

Nach vielen vergeblichen erfolglosen Versuchen kam nach mehr als 30 Jahren ein gewisser Ciaschi auf die fortschreitende Anschwängung des Wassers planmässig angelegter Lagoni mit Borsäure. Unter diesen Voraussetzungen errichtete sein Nachfolger, der Franzose Larderel, der eigentliche, später in den Grafenstand erhobene, Begründer der dortigen Borsäure-Industrie, die erste Anstalt am Monte Cerboli im Jahre 1818, der alsbald noch zwei andere folgten. Diese Anstalten waren auf die Verdampfung des nur Bruchtheile eines Procents Borsäure enthaltenen Wassers der Lagoni mittelst Holzfeuerung angelegt und lieferten geringe Ausbeute mit unerschwinglichen Kosten, bis Larderel im Jahre 1831*) diesen wirthschaftlichen Fehler durch die Anwendung des vulcanischen Dampfes statt der Holzfeuerung beseitigte und damit den Betrieb in seine jetzige gedeihliche Bahn leitete. In raschem Aufschwung — man erzeugte in den 10 Jahren vorher 50 000, in den 10 Jahren nachher 466 700 Kilogr. Borsäure durchschnittlich — mehrte sich der Umfang und die Wohlfeilheit der Erzeugung um so mehr, als der Urheber jenes fruchtbaren Gedankens alsbald den Abdampfapparaten eine zweckmässigere Form und geeigneteren Umfang gab. Der ausgezeichnete Erfolg seiner Unternehmungen verschaffte Larderel die Mittel, die ausschliessliche Benutzung sämtlicher Suffioni an sich zu bringen. Den Weg zur Sprengung dieses Monopols, der auch andere Bewerber zur Betheiligung an der Ausbeutung zulies, zeigte zuerst der Gelehrte Garreri (1854), indem er darauf hinwies, dass bei der wahrscheinlich allseitigen Verbreitung der vulcanischen Dämpfe unter dem Boden künstliche Suffioni durch Bohrlöcher könnten hergestellt werden. Die praktische Ausführung, zuerst von Durval in Angriff genommen, ergab die Voraussetzung als richtig, aber nur so weit die Bohrlöcher auf unterirdische Gebirgsspalten trafen. Schon im ersten Jahre erzielte Durval 60 000 Kilogr. Borsäure aus künstlichen Suffioni; von den 18 Bohrlöchern, die er 1859 am Monte rotondo auf 50 bis 60 M. niedergebracht hatte, warfen zwei mit dem Dampf täglich 100 C.-M. Wasser mit 0,3 bis 0,4 Proc. Borsäure aus.

Es bestehen gegenwärtig 10 verschiedene grosse Anstalten zur Ge-

*) Andere geben das Jahr 1828, noch Andere 1837 an.



winnung der Borsäure in den Maremmen, die nach Massgabe ihrer Ausdehnung je 10 bis 40 Lagoni umfassen. Man erzeugte in den Jahren:

1839	1845	1846—50	1855	1859	jetzt
717333	885066	1000000	1 333 000	1 633000	über 2 Mill. Kilogr.

Der Betrieb besteht zunächst in der Herstellung eines nach den Umständen möglichst borsäurereichen Lagenenwassers, dann im Verdampfen des Wassers und endlich in der Krystallisation der Borsäure.

Die borsäurehaltige Flüssigkeit gewinnt man stets und allgemein mittelst Durchleiten der Soffionidämpfe durch die aus einem benachbarten Bach oder einer anderen beliebigen Quelle mit Wasser gefüllten Lagenen. Zu dem Ende sind entweder mehrere (gewöhnlich 6 bis 8) Lagenen zu einer gemeinschaftlichen stufenartigen Anordnung vereinigt, so dass das Wasser in die höchstgelegene ein-, aus der untersten ausströmt, in jeder einzelnen aber eine Zeitlang, meist 24 Stunden, den zugehörigen Dampfströmen ausgesetzt ist. Oder das Wasser wird in ein und derselben Lagune ohne Wechsel auf den gewünschten Gehalt an Borsäure gebracht. Zum Verständniss der gegenseitigen Einwirkung der Dämpfe und des Wassers muss man sich das eigenthümliche Verhalten der Borsäure in ihren Lösungen*) vergegenwärtigen. Beim Verdampfen derselben in der Siedhitze verflüchtigt sich die sonst feuerbeständige Borsäure theilweise mit den Wasserdämpfen, der Rückstand ist dem Gewichte nach beträchtlich leichter, als der Borsäuregehalt der Lösung. Beim Einleiten der vulcanischen Dampfströme in eine mit frischem Wasser gefüllte Lagune wird sich derselbe anfangs verdichten, bis das Wasser siedend geworden. Die Borsäure wird mit dem verdichteten Dampf in dem Wasser der Lagune zurückbleiben, aber damit natürlich eine schwächere Auflösung bilden, als sie die Verdichtung der Soffionidämpfe für sich liefern würde. Nach kurzer Zeit ist die Temperatur des Lagenenwassers so weit gestiegen, dass die Dämpfe unverdichtet durchstreichen. Von diesem Zeitpunkt an fährt das Wasser zwar fort aus den durchstreichenden Dämpfen Borsäure aufzunehmen, aber da die entstandene Auflösung, also das Lagenenwasser, wenigstens an den meisten Punkten des Beckens siedet, so verliert es wieder Borsäure auf der anderen Seite, indem sich ein Theil fortwährend mit dem verdunstenden Wasser verflüchtigt und zwar in einem mit der zunehmenden Concentration des Lagenenwassers steigenden Verhältniss. Die Erfahrung lehrt dann auch, dass die Aufnahme der Borsäure durch das Lagenenwasser in der ersten Stunde am grössten, in der folgenden schwächer, in der dritten noch schwächer ist und alsbald ganz aufhört, in dem Zeitpunkt nämlich, wo der Zugang an Borsäure und der Verlust sich das Gleichgewicht halten. Dieser Zeitpunkt tritt unglücklicher Weise so früh ein, dass man den Gehalt des Lagenenwassers nicht leicht über $\frac{1}{2}$ Proc. bringt. Man sieht leicht ein,

*) Die Borsäure löst sich bei $\frac{190}{25,7}$ C. $\frac{500}{10,0}$ C. $\frac{1000}{3,0}$ C. Gewth. Wasser auf.

dass von da ab das weitere Durchstreichen der Suffionen keinen Vortheil mehr bringen kann. Anders verhält sich die Sache freilich mit den die Borsäure begleitenden Salzen, dem schwefelsauren Ammoniak z. B. Für diese, insofern sie leicht löslich und beständig sind, findet allerdings eine ununterbrochene Anreicherung statt.

Verdichtung
der Bor-
säure;
Allgemeines.

Die lange Zeit ausschliesslich übliche Arbeit in einer Reihe terrassenförmig angelegter Lagunen, wo ein und dieselbe Menge Wasser mehrmals hintereinander den verschiedenen Suffionen dargeboten wird, scheint in dem Sinn einer fortgesetzten und planmässigen Anreicherung des Wassers entstanden zu sein und insofern auf Missverständniss der Sache zu beruhen, denn sie enthält keine Bedingungen zur Ueberschreitung jenes Gleichgewichtspunkts zwischen Aufnahme und Verlust. Sie kann allenfalls eine höhere Ausbeute an den Nebenproducten, nicht aber an Borsäure zur Folge haben. Man hat daher angefangen, diesen Weg in der letzten Zeit zu Gunsten der einfachen Behandlung in einer einzigen Lagune zu verlassen.

In beiden Fällen, bei den einfachen wie bei den terrassenförmig angelegten Lagoni, findet aus dem angegebenen Grunde eine nur unvollständige Gewinnung der aus der Tiefe mit den Dämpfen aufsteigenden Borsäure statt. Dazu kommt noch, dass der Dampfstrom bei seiner Spannung viel zu rasch durch die ohnehin nicht sehr mächtige Wasserschicht durchbrodelt, um hinreichend Zeit zur Abgabe seines Borsäuregehaltes zu finden. Vollständiger liesse er sich gewinnen, wenn man das Durchstreichen der Dampfströme bei der Temperatur unterbräche, wo das Entweichen der Borsäuredämpfe eben anfängt merklich zu werden. Alsdann würden aber die Lagoniwasser der viel vollständigeren Ausnutzung der mit den Suffionen aufsteigenden Borsäure ungeachtet, doch relativ noch armhaltiger zur Verarbeitung gelangen und einen unzulässigen Aufwand an Abdampfvorrichtungen bedingen. Aehnliches gilt auch für den Fall, als man die Borsäure durch blosse Abkühlung und Verdichtung der Dampfströme gewinnen wollte, wobei nur Lösungen von $\frac{1}{10}$ statt $\frac{1}{2}$ Proc. entstehen. Ohnehin ist Ueberfluss an Suffionen zur Verwendung vorhanden.

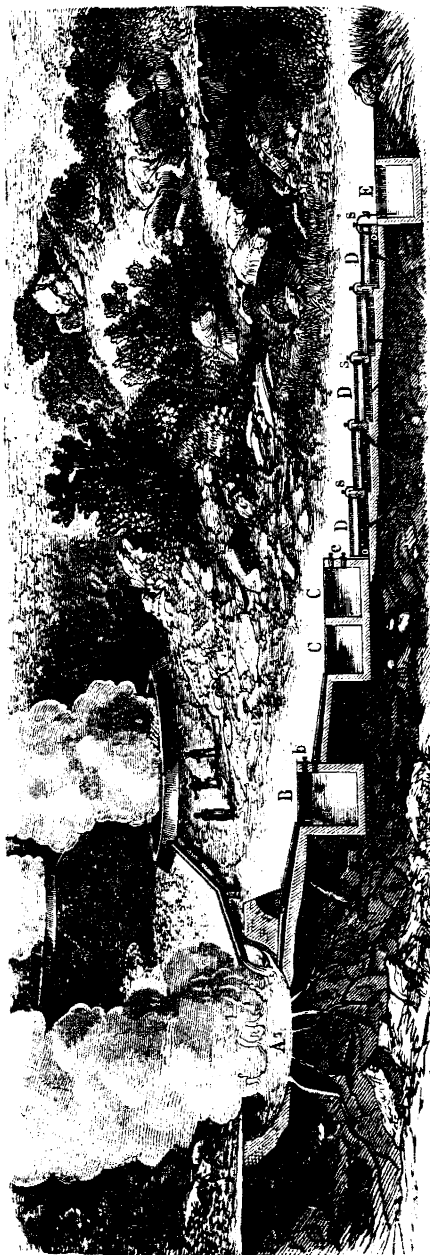
Zur Anlage einer Anstalt für die Gewinnung der Borsäure pflegt man eine etwas abhängige Bodenfläche zu wählen, damit die Flüssigkeit durch ihr eigenes Gefäll von einer Abtheilung in die andere fliesst. Oft erlauben es die Umstände, das frische Wasser aus höher gelegenen Stellen eines Baches oder dergleichen zuzuleiten, in Ermangelung einer solchen Gelegenheit muss es mit Pumpen auf den Höhepunkt gehoben werden. Die höchste Lage nehmen, wie aus der Fig. 35 (a. f. S.) ersichtlich, die Lagunen ein, von denen die zwei oberen in der Ansicht, die untere *A* im Durchschnitt wiedergegeben ist, dann folgen absteigend die Klärbehälter *B* und *CC*, die Abdampfeinrichtung *D*, *D*, und als tiefster Punkt machen die Behälter *E* für die concentrirte Borsäurelösung den Schluss.

Anlage der
Lagoni.

Die Herrichtung der Lagoni beginnt mit dem Ausräumen der

Anlage der
Lagoni.

Fig. 35.



(je nach dem Umfang der Lagune bis zu fünfzehn) mit ihnen in Verbindung gesetzt werden. In die ausgeräumten Mündungen setzt man hölzerne Lutten ein, (sie werden später wieder weggenommen), um die bei den folgenden Arbeiten beschäftigten Bauleute gegen Hitze und Qualm zu schützen. Nachdem diese den Boden ausgeglichen und festgestampft, errichten sie mit Wassermörtel eine kreisförmige Umfangsmauer von etwa $\frac{1}{2}$ Meter Stärke, nach oben verjüngt. Ihre Höhe richtet sich nach dem in der Lagune zu haltenden Wasserstand, den man höchstens 2 Meter erreichen lässt, um den Dampfstrom nicht durch zu starken Druck auf falsche Auswege zu drängen. Man giebt diesen Lagoni meist 10 bis 12 Meter, zuweilen bis 30 Meter Durchmesser. An einer Stelle der Umfangsmauer ist eine Rinne zum Ablassen des Lagonewassers eingesetzt. Da wo das Wasser von einem Lagone zum anderen abgelassen und in jedem einzelnen eine Zeit lang dem durchströmenden Dampf dar-

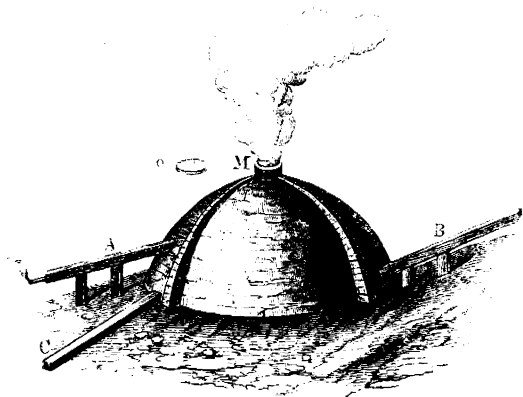
geboten wird, setzen sich diese Rinnen bis über die Mauer des nächst tiefer gelegenen Lagone fort (wie in der Abbildung); wo dagegen, wie dies neuerdings gebräuchlich, jeder Lagone für sich und ohne Zusammenhang mit den übrigen arbeitet, führen die Rinnen unmittelbar nach den Klärbehältern. Wie sich von selbst versteht, muss in dem letzteren Fall jede einzelne Lagone mit einer eigenen Zuleitung für das frische Wasser versehen sein. Sobald das Lagonewasser nach dieser oder jener Art den erreichbaren Gehalt an Borsäure angenommen hat, wird es abgelassen; es zeigt alsdann theils durch diese, theils durch die aufgenommenen begleitenden Salze. 1 bis $1\frac{1}{2}$ B.

H. Duval benutzt einen kleinen See auf Borsäuregewinnung, am Monte rotondo*) bei Massa maritima. Er ist der Beschaffenheit seines Wassers sowie seiner Natur überhaupt nach nichts als einen grossen, natürlichen Lagone, der sich von den übrigen lediglich durch ihren Umfang unterscheidet der zwischen 7 und 8 Hectaren beträgt. Es gelang, den Gehalt seines Wassers an Borsäure, ursprünglich ein halbes Tausendstel, durch Umgebung der Ufer mit einem Graben zum Abfangen der Regen- und Quellwasser, auf 2 Tausendstel zu bringen.

Um die Suffionen gleichzeitig auf Borsäure und zum Heizen der Dampfpfannen benutzen zu können, hat man bedeckte Lagoni. Fig. 36.

Bedeckte
Lagoni.

Fig. 36.



eingeführt. Die Seitenmauern derselben ziehen sich zu einem Gewölbe zusammen, an dessen Scheitel ein Mannloch *M* mit dem Deckel *o* zum Einsteigen und zum Abführen des überschüssigen Dampfes offen geblieben. *A* ist die Oeffnung mit Leitung des Heizdampfes nach den Pfannen aus in Holzlutten eingebetteten Thonröhren; *B* die Leitung zur Speisung mit gewöhnlichem oder Lagonewasser, wenn mehrere verbunden sind, *C* die Röhren zum Ablassen des Borsäurewassers nach den Behältern. Gang

*) Er lieferte allein im Jahre 1854: 65000. im Jahre 1856: 130000 Kilogr. Borsäure.

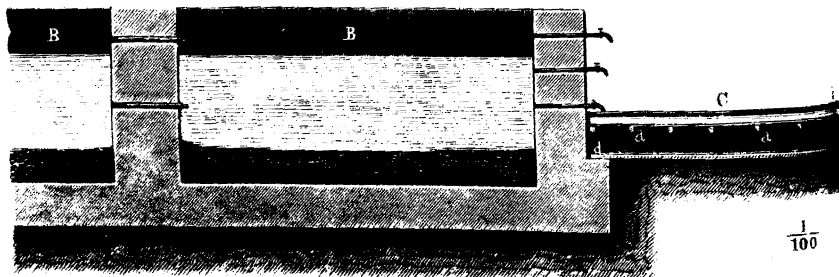
und Behandlung bleiben bei den bedeckten Lagunen unverändert, wie bei den offenen.

Klar-
behälter. Die stürmische und wallende Bewegung des Wassers in den Lagunen hält die sich ansammelnden Schlammtheile und Trübungen in ununterbrochener Bewegung. Es sind deshalb zwischen jenen Becken und den Abdampfvorrichtungen stets Behälter eingeschaltet, in welchen das trübe ablaufende Lagonewasser hinreichend Ruhe findet, um sich zu klären.

Ein Inhalt dieser aus Cementmauerwerk aufgeführten Behälter von 20 bis 30 Cub.-M. ist ausreichend. In der abgebildeten Anlage, Fig. 35, sind deren mehrere, ein grösserer *B* mit den Zapfen *b* und die unteren kleineren *C*, *C* mit den Zapfen *c*. Die Zapfen sind hoch angebracht, um die Flüssigkeit so klar als möglich von dem Schlamm auf die Abdampfapparate zu bringen. Enthält die Flüssigkeit viel Eisensalze, wie dies bei dem Wasser des Lago rotundo der Fall, so setzt man auch wohl im ersten Klärbehälter Kalkmilch zu, um das Eisenoxyd niederzuschlagen. Durch grössere Sorgfalt in dieser Beziehung ist man dahin gelangt, ein Product zu erzielen, welches 5 Proc. Unreinigkeiten weniger enthält als früher.

Pfannen. Das Abdampfen des Lagunenwassers geschieht stets in bleiernen mit dem Dampf der Suffionen geheizten Pfannen. Bei der in der That

Fig. 37.



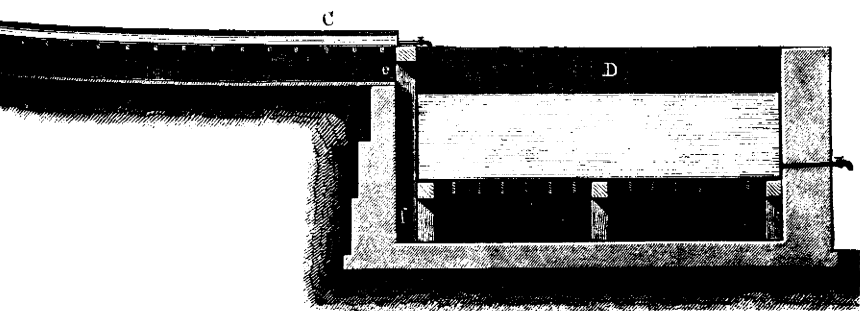
ungeheuren Wassermasse, welche darin bewältigt werden muss, kommt es hauptsächlich darauf an, eine Einrichtung zu treffen, welche dem Dampf einen möglichst vortheilhaften Angriff bietet. Die Lösung aus den Lagunen zu $1\frac{1}{2}$ Proc. Borsäure, die jährliche Ausbeute der toscanischen Fabriken zu 2 Mill. Kilogr. krystallisirte Borsäure angenommen, was unter der Wirklichkeit ist, berechnet sich die Verdampfung auf 400 Mill. Litres oder 400000 Cub.-M. Wasser.

Schon Larderel fühlte das Bedürfniss, die kleinen mit Holz geheizten Pfannen, bei dem Uebergange zur Dampfheizung in grösserer Anzahl zu Systemen (zu etwa 50 C.-M. Gesammtinhalt) mit gemein-

schaftlicher Heizung zu vereinigen. Diese lange Jahre üblichen Systeme Pfannen- bestanden aus zwei Reihen von je 7 bis 8 Stück stufenweise angeordneter Pfannen von 3 bis 4 Meter im Geviert, bei 35 Centimeter Tiefe (*D, D* Fig. 35). Man füllte zuerst bei einem System von 8 Pfannen die drei obersten Paare, und liess die Lauge nach Massgabe der fortschreitenden Concentration von da zunächst in die zwei folgenden Paare, dann ebenso in die drei vorletzten Pfannen, endlich in die letzte Pfanne. Mit der Entleerung der obersten Pfanne erhielten diese eine frische Füllung, die denselben Weg nahm, und so ununterbrochen fort. Zum Ablassen des Inhaltes der verschiedenen Pfannen in die folgende waren auf den Zwischenwänden sitzende Bleiheber (*s, s* Fig. 35) angebracht. In dem Raum *o, o* zwischen den Pfannenböden und dem Fundament circularite der dahingeleitete Dampfstrom der zum Heizen benutzten Soffionen und zwar von unten nach oben aufsteigend. Auf den Anstalten von Larderel waren zusammen 30 solcher Systeme zu 8 Pfannen, also 480 Pfannen im Betrieb.

Gegenwärtig ist an die Stelle dieser stufenförmigen Pfannensysteme die Einrichtung Fig. 37 u. 38 getreten, die eine Verschmelzung der reihenweise liegenden Pfannen zu einer einzigen Pfanne *CC* von 120 bis 130 Meter Länge bei 20 Centim. Tiefe und $2\frac{1}{2}$ Meter Breite darstellt. Diese langgestreckte Pfanne ruht auf den Eisenstäben *aa*, so dass ihr Boden mit den Seitenmauern und dem gemauerten Fundament *d* den Heizkanal bildet. Mit dem einen Ende stösst diese langgestreckte Pfanne an die

Fig. 38.



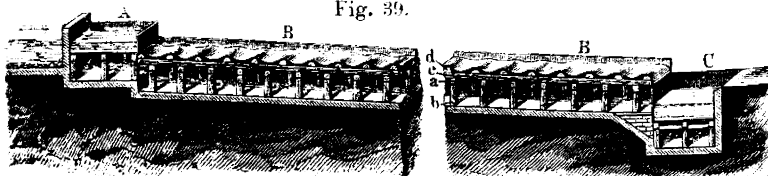
Klärbehälter *B*, woraus sie gespeist wird, mit dem anderen an den Sammelbehälter *D*, worin sich die concentrirte Lauge zur weiteren Verarbeitung sammelt. Unter diesen letzteren tritt der Heizdampf bei *e* ein, und, nachdem er ihn geheizt, durch den Kanal *f* bei *o* unter die Pfanne. Das Lagonewasser strömt aus dem Klärbehälter in ununterbrochenem Zufluss in das zunächst gelegene Ende ein und fliesst langsam, im Mass als es sich concentrirt, dem entgegengesetzten Ende zu. Die Concentra-

Pfannen.

tion der Flüssigkeit nimmt daher nach der Länge der Pfanne allmählich zu, bis sie gegen den Abfluss hin dem Krystallisationspunkt nahe kommt. Damit während jener langsamen Abströmung die schwächeren und stärkeren Flüssigkeiten in den aufeinanderfolgenden Längetheilen sich nicht so leicht durch etwaige Bewegung mischen, sind eine Anzahl Scheidewände *b* eingezogen, mit Oeffnungen dicht bei den Seitenwänden, aber abwechselnd auf der linken und rechten Seite. Auf die gesammte Pfannenfläche von 312 Q.-M. verdampfen in 24 Stunden 62 Cub.-M. Wasser, während die Flüssigkeit 80° C. erreicht.

Auch diese Pfannen sind wieder durch ähnliche von etwas abweichender Form Fig. 39 theilweise verdrängt. Statt einer eigentlichen Pfanne bilden diese eine (85 Meter) lange, geneigte, zwischen dem Klärbehälter *A* und den Laugensammelbehälter *C* gelagerte Bleibahn *c* mit 25 Centim. hoch aufgebogenen Rändern. Auf diese Bleifläche fliesst die Flüssigkeit von oben in einem dünnen aber zusammenhängenden Band, und verfolgt ihren Weg über die geneigte Bleifläche, aber vermöge der dem Ganzen gegebenen Neigung so langsam, dass sie am unteren Rand in den Sammelbehälter nur noch in Tropfstrahlen abfließt. Die Bleiplate *c* bildet keine ebene, sondern eine in ihrem Verlauf wellenförmige Fläche, wodurch die Stetigkeit und Gleichförmigkeit des Ablaufs und eine grössere Angriffsfläche für den Dampf erzielt wird, der sie in den Vertiefungen vorzugsweise heizt und beim Ueberströmen über die Erhöhungen vorzugsweise verdampft. Bei dieser Vorkehrung breitet sich die zu ver-

Fig. 39.



dampfende Flüssigkeit in einer sehr dünnen Schicht über die mehrere hundert Quadratmeter grosse, von unten geheizte Bleifläche aus.

Zur Heizung der Pfannen dienen entweder natürliche oder besonders erbohrte Suffionen, oder die Dämpfe der bedeckten Lagoni Fig. 39. Die Leistung der grossen Pfannen wird verschieden angegeben, von 118 Liter bis 160 Liter und 200 Liter verdampftes Wasser auf 1 Q.-M. Pfannenfläche in 24 Stunden, oder 62 C.-M. für die grösste Gattung. Ein Vortheil der raschen Verdampfung ist der, dass die Temperatur der Flüssigkeit nicht so hoch steigt. In den alten terrassenförmigen Pfannen erreicht sie noch, wenigstens in den oberen, 80° C., in den neueren grossen nur zwischen 60° und 70° C., auf den wellenförmigen Bleibahnen nur 40° bis 50° C.; es wird daher bei diesen weniger Borsäure mit fortgerissen. Man rechnet auf ein System der älteren Art von 14 Pfannen in 3 × 24 Stunden 90 Kilogr. krystallisirte Borsäure. Diese Ausbeute

setzt die Verdampfung von 18000 Kilogr. Wasser und damit einen Aufwand von über 230 Klafter Holz oder 2700 Kilogr. Steinkohle*) voraus, welche man durch Anwendung des vulcanischen Dampfes erspart. Demungeachtet stellt sich der Betrieb der Pfannen ziemlich kostspielig, theils wegen der hohen Anlage-, theils wegen der beträchtlichen Unterhaltungskosten. Wegen der Anlagekosten, weil zu einer Pfanne, wie sie jetzt üblich sind, um 3000 bis 4000 Thaler Blei gehört und ein an Cementmauern, Holz und Eisen ziemlich kostspieliger Unterbau. Wegen der Unterhaltungskosten, insofern der unsichere vulcanische Boden häufig Ausbesserungen der Fundamente und des Unterbaues nöthig macht, so wie in Bezug auf die rasche Abnutzung der Bleipfannen. Das Lagonewasser wird nämlich darin nicht bloss concentrirt, sondern es erleidet auch im Laufe der Verdampfung mancherlei Aenderungen seines chemischen Bestandes. Namentlich scheidet sich, wie in den Salzpflanzen, mit steigender Concentration alsbald schwefelsaurer Kalk ab, der das Blei als Kruste überzieht und den Durchgang der Wärme erschwert. Man ist daher genöthigt, den Pfannenstein wenigstens alle drei Monate (nach C. Schmidt sogar täglich) loszuschlagen, wobei die Pfannen durch unvermeidliche Beschädigungen so sehr leiden, dass sie nach wenigen Jahren erneuert werden müssen. Die Borsäurelösung wird bei dieser Gelegenheit allerdings reiner von schwefelsaurem Kalk, aber sie verliert dagegen auch während der Arbeit, der mässigen Verdampfungswärme ungeachtet, einen Theil der Borsäure mit den weggehenden Wasserdämpfen. Ferner verwandeln sich die Schwefelwasserstoffverbindungen bei der dauernden Berührung mit der Luft allmählich in unterschweflige und zuletzt in schwefelsaure Salze.

Die Concentration des Lagoniwassers vollzieht sich zwar im Wesentlichen bei dem Durchgang durch die Pfannensysteme oder Bleibahnen, sie kommt jedoch erst in den Sammelbehältern zum Abschluss, welche zur Aufnahme der concentrirten Lauge von den Pfannen bestimmt sind. Diese am Ende der Abdampfapparate aufgestellten Behälter nehmen an der Heizung der Pfannen Theil, so zwar, dass der zuströmende Heizdampf zuerst unter die Sammelbehälter und von da unter die Pfannen streicht. Wenn die Lauge darin die Stärke von 10° B. (specif. Gew. 1,075) erreicht hat, ist sie zur Krystallisation geeignet. Die Lauge enthält dann neben Borsäure und freier Schwefelsäure viele schwefelsaure Salze des Ammoniaks, der Kalk-, Bitter-, Thonerde und der Alkalien, etwas Chlorverbindungen und organische Substanz mit Spuren von Mangan und Kieselerde.

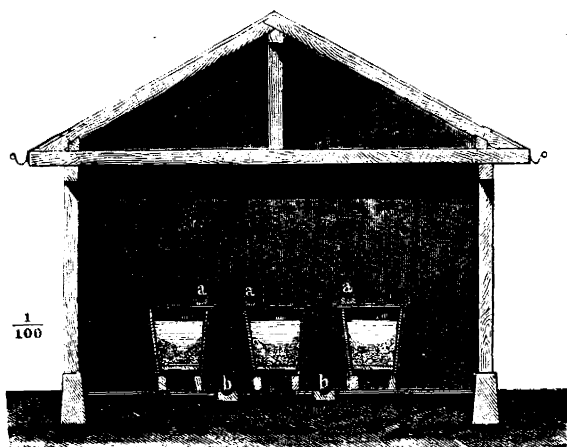
Die bis zur erforderlichen Concentration gebrachte Lauge lässt man aus den Sammelbehältern in gemauerten Rinnen nach dem Krystallisirhaus, Fig. 40 (a. f. S.) ab, um sie in die daselbst aufgestellten hölzernen Krystallisirbottiche durch die Abzweigungen *a, a* des Gerinnes zu vertheilen. Die Bottiche sind 8 bis 9 Decimeter weit und ungefähr ebenso hoch. Nach

*) Wenn zur Verdampfung von 1 Gewthl. Wasser 3,5 Gewthle. Holz und 6,5 Gewthle. Steinkohle erforderlich sind.

Krystallisation.

3 bis 4 Tagen setzen sie keine Krystalle mehr ab. Man lässt dann die Mutterlauge durch einen Zapfen auf das dichtgefügte Pflaster des Bodens, von wo sie durch die Rinne *bb* nach den tiefer liegenden Behältern

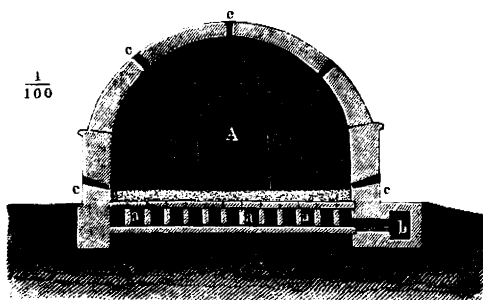
Fig. 40.



Trocknen.

abzieht. Die in den Bottichen zurückbleibende blättrige Krystallmasse kommt zunächst auf Weidenkörbe zum Abtropfen und dann sofort in die Trockenkammer *A*, Fig. 41. Auf dem eigentlichen Boden sind eine Anzahl gemauerte Pfeiler *a*, *a* errichtet, über welche

Fig. 41.



man einen zweiten oder Fehlboden legt. Der von *b* aus eintretende Suffionendampf nimmt seinen Weg durch den Zwischenraum zwischen den Pfeilern und heizt so den oberen Boden, auf welchen man

die Krystallmasse etwa handhoch ausbreitet. Die Oeffnungen *c*, *c* dienen zum Abzug der Feuchtigkeit und zum Luftwechsel. Diese Trockenräume sind in der Regel 10 M. lang, 3,5 M. breit und 1,5 M. hoch.

Das Waschen der Krystalle vor dem Trocknen, um sie von der Mutterlauge zu befreien, ist auffallender Weise nicht üblich. Es hängt dies damit zusammen, dass man diese letztere stets aus den Behältern, worin sie sich nach dem Ablassen aus den Bottichen

sammelt, wieder in die Pfannen zurückpumpt, darin zur Krystallisation bringt u. s. f., bis zuletzt Alles in Krystalle aufgearbeitet ist, fast ohne Rückstand von Mutterlauge im eigentlichen Sinne des Worts. Nach dieser Behandlungsweise müssen die Krystallisationen, wie sie aufeinander folgen, immer unreiner fallen, wie deren in der That solche von nur 5 Proc., aber auch von bis zu 25 Proc. fremden Beimengungen erhalten werden. Es ist daher nothwendig und üblich, die Krystallisationen in dem Magazin vor der Versendung zu mischen, um eine Waare von mittlerem Borsäuregehalt zu erzielen. Französische Boraxfabrikanten wollten seiner Zeit bemerkt haben, dass die Borsäure in der ersten Zeit nach dem Entstehen der toscanischen Fabrik mit nur 8 bis 10 Proc. fremden Beimengungen, später aber mit immer zunehmendem Betrag derselben in den Handel gekommen sei.

In den nach Abscheidung des grössten Theils der Borsäure fallenden Mutterlaugen (welcher Krystallisation?) fanden Abich (a) in einer von 1850, (specif. Gewicht 1,0987), und C. Schmidt (b) in einer aus der Fabrik von Monte Cerboli 1855 geschöpften (specif. Gewicht 1,1046):

	a.	b.
Schwefelsäure	6,71	7,76
Chlor	0,12	0,07
Ammoniak	1,53	2,93
Kali	0,59	0,23
Natron	0,12	0,22
Bittererde	1,37	0,48
Kalk	0,07	0,04
Eisenoxyd	0,02	0,01
Thonerde		
Borsäure	1,75	3,09
Feste Stoffe	12,28	14,83
Wasser	87,72	85,17
	100,00	100,00

Diese Laugen enthalten daher schon weit und zwar über drei Mal mehr schwefelsaure Salze etc. als Borsäure. Die Krystallisationen daraus würden noch viel unreiner ausfallen, als wirklich der Fall, wenn die begleitenden Salze durch die Abkühlung in gleichem Mass an Löslichkeit verlören, wie die Borsäure (1 Gewth. Borsäure braucht gegen 26 Gewth., 1 Gewth. schwefelsaures Ammoniak nur 9 Gewth. kaltes Wasser zur Auflösung). Der Unterschied der Löslichkeit der Borsäure selbst in der Kälte und der Wärme ist in der That sehr gross und ein entschiedener Vortheil für die Darstellung; denn 100 Theile bei 100° gesättigter Lösung enthalten 25,6 Gewth. Borsäure, davon müssen beim Erkalten auf 19° auskrystallisiren 21,9 Gewth. und bleiben gelöst nur 3,7 Gewth. Durch die Abkühlung in den Bottichen wird daher die Borsäure

in ungleich stärkerem Verhältniss abgeschieden als die begleitenden Salze.

Die Borsäure.

Die rohe käufliche Borsäure ist in dünnen Blättern krystallisirtes Hydrat $= \text{BO}_3 + 3 \text{HO}$, von etwas unreiner Farbe, welchem namentlich schwefelsaure Bittererde, schwefelsaures Ammoniak, oder das Doppelsalz aus beiden, schwefelsaurer Kalk, — Thonerde, etwas Thon, freie Schwefelsäure und eine stickstoffhaltige organische Substanz beigemengt ist. Wittstein fand vor längerer Zeit in einer Probe:

Krystallisirte Borsäure	76,494
Schwefelsäure*)	1,322
Schwefelsaures Ammoniak	8,508
Schwefelsaure Bittererde	2,632
Schwefelsauren Kalk	1,018
Schwefelsaures Natron	0,917
Schwefelsaures (Eisenoxyd)	0,365
Schwefelsaure Thonerde	0,320
Schwefelsaures Kali	0,369
Schwefelsaures Manganoxydul	Spur
Salmiak	0,298
Kieselsäure	1,200
Krystallwasser der Salze	6,557
Organische stickstoffhaltige Materie	Spur
	<hr/>
	100,000

*) An Borsäure gebunden.

Unlängbar liegt etwas Rohes in einem Verfahren, welches wie das übliche, die Lauge ohne Rücksicht auf die Mannichfaltigkeit der Bestandtheile eindampft und in Handelsproduct verwandelt, zumal die Löslichkeitsverhältnisse der Borsäure eine so bequeme Handhabe zur Darstellung eines reineren Fabrikates bieten. Man müsste nach Abscheidung eines Theils der Borsäure die Mutterlauge einer fractionirten, mehr auf die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Bestandtheile berechneten Krystallisation unterwerfen und die Fabrikation auf rohe Borsäure in eine Fabrikation von reinerer Borsäure und von schwefelsaurem Ammoniak etc. verwandeln.

Borax aus Borsäure.

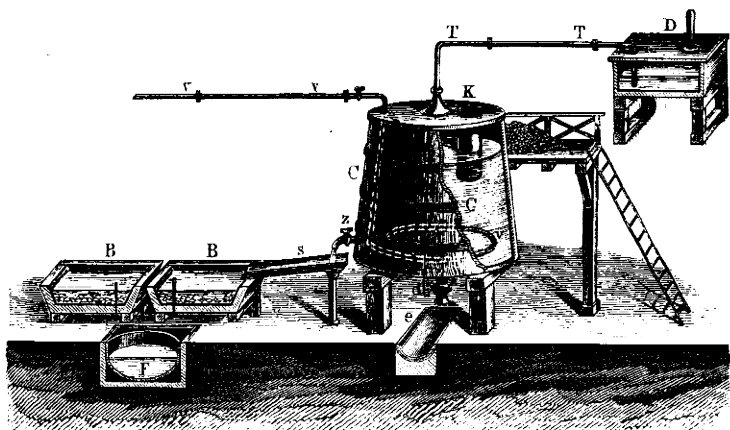
Der grösste Theil des Borax im Handel wird aus toscanischer Borsäure durch Sättigung mit Soda (kohlensaurem Natron) und Krystallisation gewonnen. Hierzu bieten die Löslichkeitsverhältnisse des Borax (ähnlich wie bei der Borsäure) die Hand, insofern jenes Salz in der Siedhitze bedeutend löslicher ist, als in der Kälte. Es lösen nämlich 100 Theile Wasser bei:

0° C.	20° C.	40° C.	60° C.	80° C.	90° C.	der Siedhitze
2,8	7,9	17,9	40,4	76,2	119,7	201,4 Thle. (prismat.)

Borax.

Man bedient sich grosser Kufen C, Fig. 42, aus Holz, inwendig mit Sättigung der Borsäure.

Fig. 42.



Bleiblech gefüttert, mit einem Deckel verschlossen. Durch den Deckel gehen: das von einem Dampfkessel kommende, über den Boden ringförmig gebogene Bleirohr *vv*; das weite unter den Spiegel der Flüssigkeit tauchende Rohr *K* zum Eintragen der Soda, Borsäure etc.; endlich das Rohr *T* zur Abführung der während der Auflösung entwickelten Gase. Der Hahn *z* mit der Rinne *s* dient zum Ablassen der Boraxlösung; der Hahn *d* im Boden des Bottichs mit der Rinne *e* zum Entleeren des Bodensatzes. Man bedarf erfahrungsmässig gleiche Theile Wasser, krystallisirte Soda und krystallisirte Borsäure, um auf einen Wurf eine neutrale und in der Siedhitze gesättigte Lösung zu erzeugen; die Bottiche sind üblicher Weise von der Grösse, dass sie 1200 bis 1500 Kilogramm von jeder dieser Zuthaten fassen.

Wenn das Wasser eingelassen und durch Zulassung des Dampfes durch *v* zum Sieden gekommen, fügt man die Soda zu, die sich rasch auflöst. In die so hergestellte, ziemlich concentrirte kochend heisse Sodalösung trägt man die Borsäure durch *K* ein, aber um das Uebersteigen durch allzu reichliche Gasentwicklung zu hindern, nur nach und nach, etwa 5 Kilogramm auf einmal, so lange noch Gasentwicklung erfolgt. Sobald diese nachlässt, geht man mit dem Zusatz der Borsäure vorsichtiger zu Werke und hört damit sofort auf, wenn sich auf den letzten Zusatz kein Gas mehr entwickelt. In diesem Zeitpunkt ist die Soda in borsaures Natron verwandelt. Man schliesst den Dampf ab und über-

Sättigung
der Bor-
säure.

lässt den trüben Inhalt des Bottichs 10 bis 12 Stunden lang der Ruhe und Abkühlung.

Bei dieser Arbeit sättigt die Borsäure unter Freiwerden von Kohlensäure das Natron der krystallisirten Soda. Da man jedoch nicht reine, sondern rohe Borsäure verwendet, so lässt sich nicht hindern, dass ein Theil der Soda auch auf die ihr beigemengten Körper reagirt. Sie sättigt die freie Schwefelsäure und setzt sich mit den schwefelsauren Salzen des Ammoniaks, des Kalks, der Bittererde, der Thonerde und des Eisenoxys um, indem sie sich in schwefelsaures Natron verwandelt, den Kalk mit der Bittererde als kohlensaure Salze und die Thonerde mit dem Eisenoxyd als solche fällt. Dem so entstandenen Niederschlag gesellen sich die thonigen und sandigen Beimengungen zu, von denen die rohe Borsäure niemals frei ist. Das schwefelsaure Ammoniak wird auf gleiche Weise in kohlensaures Ammoniak umgesetzt; dieses letztere verflüchtigt sich aber bei der herrschenden Temperatur mit der frei werdenden Kohlensäure. Um daraus das verwerthbare Ammoniak zu gewinnen, leitet man die durch *T* entweichenden Gase durch einen Behälter *D* mit verdünnter Schwefelsäure. Diese hält das Ammoniak zurück unter Abscheidung der damit verbundenen Kohlensäure. Von Zeit zu Zeit wird der Inhalt von *D*, wenn er gesättigt ist, auf schwefelsaures Ammoniak verarbeitet.

Nach 10 bis 12 Stunden hat sich die Lauge von dem Bodensatz geschieden, ist aber noch nicht so weit erkaltet, dass sie Krystalle absetzt. Man lässt sie nunmehr klar durch den Hahn *z* und das Bleirohr *s* in die mit Blei gefütterten hölzernen offenen Krystallisirkasten *B* zu etwa 3 Cbkm. Inhalt ab. Nach 2 bis 3 Tagen ist die Lauge auf die Temperatur der Umgebung erkaltet, während dessen hat sich eine harte und dicke Kruste von Boraxkrystallen abgesetzt. Nachdem die Mutterlauge mittelst des Zapfens *i* in die darunter befindlichen Behälter *F* abgelassen, werden die Krystallrinden als roher Borax herausgeschlagen und zur Reinigung durch Umkrystallisiren aufbewahrt.

In der beschriebenen Weise arbeitet man nur im ersten Anfang, für die Folge bedient man sich nicht mehr des blossen Wassers, sondern setzt bei der Sättigung der Borsäure mit Soda stets die Mutterlauge aus den Krystallisirbecken zu, und ergänzt sie lediglich mit so viel Wasser, als zur Füllung des Bottichs erforderlich. Wie sich von selbst versteht, wendet man bei der zweiten und folgenden Arbeit Borsäure und Soda, zwar in geringerer Menge, aber unbeschadet des anfänglichen Verhältnisses an. Wie schon bei der ersten Sättigung schwefelsaures Natron gebildet wird, so wiederholt sich dies auch bei den folgenden. Es kann daher, indem man die Mutterlauge immer wieder mit in Arbeit nimmt, nicht ausbleiben, dass jenes Salz sich im Verlauf der Arbeiten mehr und mehr anhäuft und die Boraxkrystalle zuletzt zu unrein ausfallen.

Zu diesem Zeitpunkt ist man daher genöthigt, den regelmässigen Gang zu unterbrechen um das schwefelsaure Natron zu beseitigen. Dabei

macht man sehr geschickt von der Thatsache Gebrauch, dass dies Salz seine grösste Löslichkeit bei 33° C. besitzt. Lässt man nämlich die zu reinigende Lauge in den Becken nicht vollständig, sondern nur bis 33° C. abkühlen, so kann bis dahin zwar Borax, aber noch kein schwefelsaures Natron auskrystallisiren; lässt man sie nun bei jener Temperatur von 33° C. in ein anderes Becken ab, so wird von da ab mit dem Erkalten eine Zeit lang nur schwefelsaures Natron herauskrystallisiren. Durch mehrmaliges Wiederholen dieses Kunstgriffes gelingt es, das schwefelsaure Natron bis auf einen beliebigen Theil aus der Boraxlösung zu entfernen.

Krystallisiren.

Wenn man auch dabei das schwefelsaure Natron als Nebenproduct gewinnt, so hebt dies doch den Verlust nicht auf, den man erleidet, insofern dieses Salz einen viel geringeren Werth besitzt, als die Soda, woraus es entstanden.

Der rohe Borax ist für die meisten Anwendungen nicht hinreichend rein und wird erst durch Umkrystallisiren zu eigentlicher Handelswaare. Es liegt dabei noch der andere Zweck zu Grunde, Krystalle von einem ganz bestimmten Gehalt an Krystallwasser zu erzeugen. Bekanntlich krystallisirt das borsaure Natron ($\text{Na O}, 2 \text{BO}_3$) je nach den Umständen entweder mit 10 Aeq. = 47,1 Proc. Wasser, dies ist der gewöhnliche oder prismatische Borax, oder mit 5 Aeq. = 30,9 Proc. Wasser, dies ist der zuerst von Buron dann von Payen erhaltene oktaëdrische Borax. Beide Arten Borax sind Gegenstand des Verbrauchs. Eine kochendheisse Lösung von 30° B. und 1,246 specif. Gewicht fängt erkaltend bei 79° C. an zu krystallisiren und giebt von da an bis 56° C. nur oktaëdrischen, von 56° C. bis zur völligen Abkühlung aber prismatischen Borax. Eine Lösung von 1,170 specif. Gewicht giebt dagegen beim Abkühlen durchaus nur gewöhnlichen prismatischen Borax.

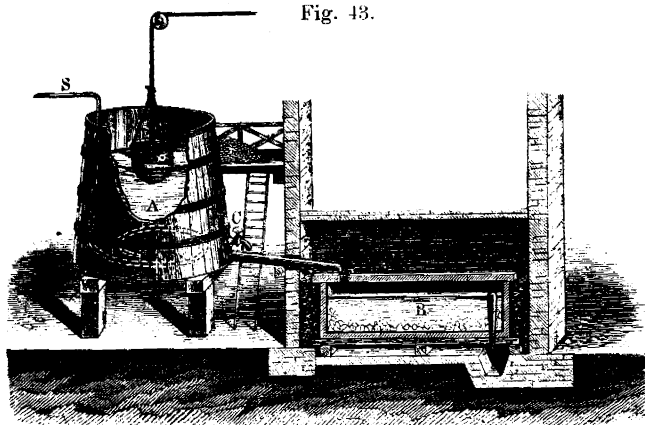
Umkrystallisiren.

Bei der Wiederauflösung des rohen Borax werden die Abfälle an kleinen Krystallen gelegentlich mit verarbeitet und zwar beides in einer geräumigen Kufe A, welche sich von der in Fig. 42 nur durch grössere Dimensionen und durch das Wegfallen des weiten Hahns im Boden unterscheidet. Sie muss wie diese mit Bleifutter und Dampfheizung versehen, aber geräumig genug sein, um wenigstens 6000 Liter zu fassen. Der Borax wird, um das Auflösen zu beschleunigen, mit den Abfällen in einen Korb aus Eisenblech P, der von einer über einer Rolle gehenden Kette herabhängt, dicht unter den Wasserspiegel gebracht. Die Wirksamkeit dieses Handgriffes besteht darin, dass die gebildete Boraxlösung, sowie sie sich bildet, weil sie viel schwerer als Wasser, sofort zu Boden sinkt, und der Borax somit ununterbrochen mit frischem Wasser in Berührung kommt. Dadurch wird das lästige Umrühren ganz entbehrlich. Man pflegt bei dem Auflösen des rohen Borax noch eine kleine Menge kohlen-saures Natron, etwa 1 Proc., zuzusetzen. Man concentrirt nun die Lösung, indem man Dampf einstreichen lässt, bis sie wieder 21° B. zeigt. Wenn dieser Punkt erreicht ist, lässt man 2 bis 3 Stunden ruhen, bis sich die trübenden Unreinigkeiten abgesetzt haben, und zapft dann die

Umkrystallisiren.

ganze Lösung mittelst des Hahnes *C* in grosse Krystallisationsgefässe *B* von 4- bis 5000 Liter Gehalt*). Weil nur grosse Krystalle verkäufliche

Fig. 43.



Waare sind, die nicht ohne Schwierigkeit und nur durch Vermeiden aller Erschütterung und allzu schneller Abkühlung erhalten werden kann, so ist die Einrichtung dieser Wachsbottiche etwas umständlicher. Sie sind aus starken Bohlen zusammengefügte, inwendig mit Bleiplatten gefütterte Kasten, mit einem wohlschliessenden, ebenfalls gefütterten Deckel, welche in einem äusseren, nicht anschliessenden zweiten Kasten sitzen. Der Zwischenraum zwischen beiden wird mit Kohlegestübbe ausgefüllt und der Deckel mit einer dreifachen Lage groben Wollenzeuges bedeckt, um eine möglichst langsame Abkühlung herbeizuführen. Auch dürfen die Gefässe nicht nahe neben einander stehen, weil sonst die Schläge beim Entleeren des einen das Wachsthum der Krystalle im anderen stören würden. Dieses währt nun, je nachdem das Wetter kalt oder warm, 14 Tage bis 1 Monat, und ist überhaupt vorüber, wenn die Thermometer im Inneren nicht mehr über 25° bis 30° zeigen. Man kann nun die Mutterlauge mit weiten Hebern abziehen, es muss dies jedoch so schleunig, als immer möglich geschehen, damit sich keine Rinde von kleinen Körnern darüber ansetzen kann. Sobald der Heber ausgelaufen nimmt man, was von Mutterlauge unten zwischen den Krystallgipfeln geblieben, mit Schwämmen weg, und deckt unverzüglich wieder zu, worauf man mehrere Stunden wartet. Es ist dies darum nothwendig, weil im entgegengesetzten Falle durch Einwirkung der kalten Luft die so wesentliche Festigkeit der Krystalle durch Sprünge und Spalten leiden würde. Also erst wenn die Erkaltung allmählich bis zur Temperatur der Umgebung fortgeschritten, dürfen die Arbeiter in den geöffneten Kasten einsteigen, um die Krystalle mit dem

*) Der Boden unter diesem ist ein glattes, etwas geneigtes Pflaster, aus glasierten Steinen, von welchem alles Verschüttete in einen Kanal abläuft.

Meissel auszulösen. Die ausgehauenen Salzkuchen kommen nun, wenn sie mit dem Hackmesser in einzelne Krystalle zerschlagen sind, auf einen Tisch zum Auslesen. Was nicht wegen Mangel an Festigkeit oder wegen Kleinheit zurückgehalten wird, wird in einen weit geflochtenen Korb geworfen, der alle Körner und Staub durchfallen lässt, und dann verpackt.

Nach dem angegebenen Verfahren erhält man wie immer bei einer Lauge von 1,166 Dichtigkeit gewöhnlichen Borax mit 60 Proc. Wasser. Will man nur oktaëdrischen mit 30 Proc. wachsen lassen, so muss die Lauge bis zu 30° B. (= 1,256 specif. Gewicht) bei 100° C. eingedampft werden, bevor sie in das Krystallisirgefäss kommt. Der oktaëdrische Borax fängt dann an sich zu bilden, wenn die Temperatur auf 79° gefallen ist, und hört mit 56° C. auf. Dies ist der Zeitpunkt, wo man alle Eile hat, die Mutterlauge zu entfernen, wenn man einen Ueberzug von gewöhnlichem Borax vermeiden will. Die Krystalle hängen so fest aneinander, dass beim Ausbrechen klingende, harte Platten von beliebiger Grösse entstehen.

Gewöhnlicher und oktaëdrischer Borax.

In jedem Fall, ob man die eine oder andere Sorte hat wachsen lassen, lässt die in weite Becken abgezogene Mutterlauge prismatischen Borax in reichlicher Menge niederfallen, welcher nach dem Abtropfen getrocknet zu Emailüberzügen gebraucht werden kann. Diese feinkörnige Krystallmasse gewährt keine genügende Garantie der Reinheit, weshalb sie in der Regel von dem Verkauf ausgeschlossen bleibt.

Nach demselben Verfahren wird auch der aus Tinkal, aus Tiza etc. gewonnene Borax gereinigt.

Der gewöhnliche Borax krystallisirt im monoklinoëdrischen System. Die Krystalle verwittern oberflächlich (nach Sims nur wenn sie kohlensaures Natron enthalten), werden trübe; ihr specif. Gewicht ist 1,75; sie sind weniger hart als die des oktaëdrischen. Der letztere krystallisirt in regelmässigen Achtfächnern, in härteren Krystallen, von glänzend muschligem Bruch, specif. Gewicht 1,815, welche in der Luft undurchsichtig werden und Wasser anziehen.

Beiderlei Arten Borax reagiren alkalisch, geben in der Hitze ihr Wasser ab, wobei sie unter Aufblähen zu einer weissen lockeren Masse werden (gebrannter Borax), die bei weiterem Erhitzen zu einem klaren Glase schmilzt, welches leicht Metalloxyde aufnimmt. Auf dieser Eigenschaft beruht bekanntlich die Anwendung des Borax zum Löthen; dabei ist zu bemerken, dass der prismatische im Feuer, namentlich bei rascher Hitze, zerspringt und von der Löthstelle wegspringt. Man wollte früher bemerkt haben, dass der prismatische Borax aus Borsäure dazu mehr neige als der aus Tinkal. Der oktaëdrische hat diese Unart nicht.

Wenn die toscanischen Werke reine Borsäure lieferten, was leicht durch Verbesserung des Verfahrens geschehen könnte, so liesse sich der Vorschlag ausführen, einen für viele Zwecke brauchbaren Borax auf trockenem Wege durch Glühen eines Gemisches von Borsäure mit Soda, natürlich mit viel geringeren Kosten, herzustellen.

Schlussbemerkung.

Der Gedanke, Borax unmittelbar an den Lagunen zu machen, in dem man ihre borsäurehaltigen Dämpfe durch eine Auflösung von Soda anstatt blossem Wasser leitet, empfiehlt sich insofern, als er eine vollständigere Aufnahme der Borsäure, viel concentrirtere Lösungen, also weniger umfangreiche Abdampfvorrichtungen bedingt, ist aber bis jetzt nicht versucht, wenigstens nicht zur Ausführung gekommen, wahrscheinlich weil Soda oder Aetznatron nicht billig genug in dem Vaterland der vulcanischen Borsäure zu beschaffen sind.

Salpetergewinnung.

Geschichte und Begriff des Salpeters.

Geschichte.

Im Alterthum war das Wort „*nitrum*“ zwar im Gebrauch, aber man verband damit einen ganz anderen Begriff als heutzutage. Es bezeichnete das mineralische Alkali, eine natürliche Soda, keineswegs den Salpeter, von dem man damals aller Wahrscheinlichkeit nach keine Kenntniss besass. Bei den sehr in die Augen springenden Eigenthümlichkeiten dieses Körpers (z. B. mit Kohle zu verpuffen) wäre sonst der Mangel aller darauf hindeutenden Erwähnungen schwer zu begreifen. — Erst im achten Jahrhundert — zuerst bei Geber, dann in den dem *Marcus Graecus* zugeschriebenen Werken — wird eines Körpers unter der Bezeichnung „*sal petrae*“ und „*sal petrosus*“ gedacht, welcher nach den Aussagen über sein Verhalten unzweifelhaft Salpeter war. Seine Kenntniss scheint, in Gemeinschaft mit dem Ursprung des Schiesspulvers, aus dem Orient zu stammen. In späterer Zeit hat man den Salpeter, vermuthlich wegen der Aehnlichkeit des Vorkommens als Bodenauswitterung, wohl für eine Abart des *nitrum* der Alten angesehen und unterschied ihn von letzterem durch die Bezeichnungen „*sal nitri*“, so *Raimund Lullius* im 13. Jahrhundert, oder „*halinitrum*“, so *Agicola* im 16. Jahrhundert. Noch vor Ablauf desselben fing man an die Bezeichnung „*nitrum*“ schlechtweg auf den Begriff des Salpeters zu übertragen, wie noch jetzt üblich.

Begriff.

Heutzutage pflegt man unter *Salpeter* nach dem gemeinen Sprachgebrauch die bekannteren und praktisch wichtigen salpetersauren Salze zu verstehen, zunächst des Kalis und des Natrons. Man spricht aber auch wohl von Kalksalpeter, Silbersalpeter u. s. f. In der Regel und im engeren Sinne meint man unter *Salpeter* das Kalisalz, während man das Natronsalz als „*Natron*“- oder „*Chilisalpeter*“ unterscheidet.

In den Künsten bezieht man den Salpeter theils aus Quellen, in denen er als das Erzeugniss einer längst abgeschlossenen Bildung in Vorräthen abgelagert liegt, wie dies bei den unermesslich reichen Salpetergruben in Chili der Fall ist; oder man verschafft sich den Salpeter aus Quellen, die im ununterbrochenen Zusammenhang mit den Bedingungen seiner noch thätigen fortdauernden Bildung stehen, wie bei dem ostindi-

schen, dem Kehr- und Plantagen-Salpeter. Beide Arten des Vorkommens bilden getrennte Gesichtspunkte der Betrachtung.

Der Chilisalpeter.

Im südlichen Peru dehnt sich ein wüster Strich Hochland, im Osten an die Anden, im Westen an ein niederes bis höchstens 5000 Fuss Meereshöhe reichendes Küstengebirge von Granit, Porphyry und Trachyt anlehnend, aus. Auf der Land- oder Ostseite dieses Küstengebirges bis in jenes Hochland (Wüste von Atacama) erstrecken sich die ungeheuren Natronsalpeter führenden Lager (*salitrales*) in Thalbecken, Mulden und welligen Einsenkungen des Bodens auf einer mittleren Höhe von 1000 M. zwischen der Quebrada von Pisagua und dem Fluss Loa im Süden. Trotz Unregelmässigkeiten und vielfachen Unterbrechungen treten sie im Norden reiner, massenhafter und reicher, im Süden unreiner und armhaltiger auf. Die Möglichkeit der Ausbeutung dieser Salpeterfelder ist, angesichts ihrer Lage, wesentlich von dem Vorhandensein von Wasser sowie von der Entfernung von der Küste bedingt. Man unterscheidet den südlichen District, der aus diesen Gründen gar nicht, den nördlichen, der ebendarum sehr schwunglos, und den mittleren, der nur 11 bis 12 Leguas von der Küste und verhältnissmässig wasserreich, sehr stark ausgebeutet wird. Jener verschifft sein Product über Pisagua, dieser über Iquique. Sämmtliche Salpeterfelder zusammen bedecken 1164 Millionen Q.-Meter, oder 28 geographische Geviertmeilen; der Q.-Meter liefert zuweilen bis 24 Ctr., im Mittel über 1 Ctr. Salpeter, so dass die Felder für die gegenwärtige Förderung von 1,4 Millionen Centner fast auf 1000 Jahre ausreichen.

Die Lager der natürlichen salpeterführenden Salzmasse, „*Caliche*“ oder „*terra salitrosa*“ genannt, besitzen eine durchschnittliche Mächtigkeit von über 1 Meter, die zwischen $\frac{1}{3}$ und 3 Meter schwankt. Sie gehen zuweilen zu Tag, sind aber dann so unrein, dass ihre Gewinnung nicht lohnt, oder sie liegen, wie in der Regel, unter mehreren anderen Erdschichten. Mitunter finden sich zwei Lager von Caliche übereinander, das obere ist dann salpeter-, das untere kochsalzreicher; bisweilen fehlen sie ganz. Von oben sind sie mit Sand, Thon, Gerölle und Conglomeraten bedeckt und ruhen gewöhnlich auf einer Kochsalzschicht, seltener unmittelbar auf Letten („*cora*“), der mit zunehmender Tiefe sehr dicht, fest und wasserhaltend wird.

Erst mit dem Erliegen des Silberbergbaues in jener Gegend im Jahr 1825 bis 1828 hat man angefangen, die früher schon bekannten Salpeterlager in Angriff zu nehmen. Anfangs erzeugte man nur wenig Salpeter und führte denselben südlich nach Chile aus, daher die Bezeichnung „*Chilesalpeter*“.

Zur Ausbeutung pflegt man die Salpeterfelder in Loosen von 1600 bis 1700 Q.-Meter an die Unternehmer zu vergeben. Die die Caliche überlagernden Schichten, 1 bis 3 Meter und darüber mächtig, sind oberflächlich

Vorkommen.

mit einer dünnen Lage losen Sand bedeckt, werden aber weiterhin ziemlich fest; sie sind, und zwar die oberen durch ein thoniges, die tiefer liegende, das Hangende bildende durch ein thonig-salziges Bindemittel zusammengebacken („*costra*“). Man zieht es daher vor, sie zu sprengen. Zu dem Ende durchsinkt man sie mit Bohrlöchern von einem halben Meter Durchmesser, die sich nach unten trichterförmig erweitern und in dem Liegenden des Salpeterlagers Kammern bilden, geräumig genug für einen Besatz von 3 bis 5, selbst 15 Ctr. Pulver. Die Explosion wirft einen Trichter von 20 bis 30 Meter Weite aus, worauf man die Caliche von dem Schutt ausliest, durch Handscheidung möglichst von den anhaftenden Salz- und Erdtheilen (der *cora* und *costra*) trennt und in Karren nach der Siedeanstalt zum Reinigen durch Umkrystallisiren abführt.

Chili-Rohsalpeter.

Der geförderte Rohsalpeter oder Caliche enthält im Durchschnitt 20 bis 25 Proc. salpetersaures Natron, zuweilen mehr, zuweilen weniger. Er ist gewöhnlich graubraun, grobkörnig und ziemlich mürbe; seltener findet sich eine braune feinkörnige, ganz ausnahmsweise eine gelbe jodhaltige Art von 60 bis 64 Proc. salpetersaurem Natron. Der reinere weissere Rohsalpeter ist äusserst dicht und fest. In der Masse selbst kommen schneeweisse Einschlüsse von reinem salpetersaurem Natron vor.

Blake fand in einer Probe Rohsalpeter:

Salpetersaures Natron . . .	64,98
Chlornatrium	28,69
Schwefelsaures Natron . . .	3,00
Jodverbindungen	0,63
Unlösliches	2,60

Summe 99,90

Versieden.

Bei der Anlage der Siederei, für die man eine möglichst in der Mitte des Grubenfeldes gelegene Stelle wählt, ist nicht sowohl die Bequemlichkeit in der Zufuhr der Caliche, als vielmehr die Beschaffung des in jenen Gegenden immer spärlich vorhandenen Wassers massgebend.

Nach dem älteren Verfahren bediente man sich kleiner mit freiem Feuer geheizter Kessel von 1 bis 1½ Meter Weite. Man füllte dieselben bis zum Rand mit Caliche, liess Wasser zu und erhitzte zum Kochen unter Umrühren. Es entstand viel Schaum, den man abnahm und blieb ein unlöslicher Rückstand („*ripia*“), den man auskrückte. Alsdann füllte man den dadurch gewonnenen freien Raum des Kessels mit frischer Caliche auf, mit der man ebenso verfuhr u. s. f. Zuletzt, nach etwa 8 Stunden, wenn der Kessel mit concentrirter Lösung erfüllt war, liess man sie in Klärbehälter, worin sich die noch vorhandenen erdigen Unreinigkeiten absetzten, und von da in die Krystallisirkästen, 2 Meter lang bei 1 Meter Breite und 2 Decimeter Tiefe. Nach 24 Stunden war die Krystallisation beendet; sie liefert von 100 Thln. Lösung 40 Thle. Natronsalpeter und 60 Thle. Mutterlauge, welche beim nächsten Versieden wieder zugesetzt wurde. Dieses Verfahren liefert sehr unreinen Salpeter (mit 5 Proc.

Chlornatrium) und erfordert viel Brennstoff und Arbeit. Um 500 Ctr. Versieden. Salpeter im Monat herzustellen, bedarf man 4 Mann, in den Siedereien der neueren Art nur 1 Mann, und erhält reineres werthvolleres Product (bis zu 1 Proc. Chlornatrium).

Das neuere, von europäischen Unternehmern eingeführte Verfahren, wie es in den Siedereien von G. Smith und von Conspruch betrieben wird, bedient sich grosser Kessel von 6 bis 8 Meter Länge bei $1\frac{1}{2}$ Meter Breite und Tiefe, mit Dampfheizung. Nachdem das Wasser darin durch den Dampf zum Sieden gekommen, senkt man die Caliche in eisernen, an Krähnen bewegten, siebartig durchlöcherten Kästen ein. Nachdem diese ihre löslichen Theile abgegeben, wird sie entfernt und eine zweite Beschickung ebenso eingetaucht u. s. f. bis die Lauge gesättigt ist. Man laugt so in 12 Stunden 500 bis 600 Centner Caliche aus. Die Lauge läuft zunächst in die Klärbehälter und von da in die 1 Meter tiefen Krystallisirkästen (20 Stück). Nach 3 bis 4 Tagen ist die Krystallisation beendigt; man lässt die Mutterlauge in grosse gemeinschaftliche Sammelbehälter zur Weiterverarbeitung und schlägt die Krystalle aus, die auf obige Menge Caliche 120 bis 150 Centner betragen.

Die zuletzt bleibende, nicht weiter benutzte Mutterlauge enthält Mutterlauge. nach E. Reichardt in 100 Theilen:

Lösungswasser	57,41
Gebundenes Wasser	6,93
Salpetersaures Natron	23,30
Chlornatrium	8,59
Jodsaures Natron	0,44
Schwefelsaure Magnesia	2,21
Chlormagnesium	1,12

100,00

Das gewonnene Handelsproduct wird in Säcken auf Maulthieren und Eseln nach den Häfen, vorzugsweise nach Iquique, gebracht. Chilisalpeter, käuf.

Der krystallisirte Natronsalpeter, wie er in den Handel kommt, ist eine bräunlich gefärbte, schmutzig aussehende, stets feuchte Salzmasse aus kleinen linsen- bis erbsengrossen Körnern, in Gestalt von verschobenen Würfeln (daher die hier und da gebräuchliche Benennung „Kubischer Salpeter“), eigentlich sehr stumpfen Rhomboëdern. Bei der Analyse des Chilisalpeters erhielten:

Chilisal-
peter, Bestand.

	Hoffstetter*)	Lecanu	Wittstein
Salpetersaures Natron . . .	94,29	96,70	99,63
Salpetersaures Kali . . .	0,43	—	—
Salpetersaure Bittererde . .	0,86	—	—
Salpetersauren Kalk . . .	—	Spur	Spur
Chlornatrium	1,99	1,30	0,37
Schwefelsaures Kali . . .	0,24	Spur	—
Feuchtigkeit	1,99	2,00	—
Unlösliche Theile	0,20	—	—
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Ausserdem finden sich darin noch Jod- und Bromverbindungen (Lambert, Grüneberg, Schwarz). Grüneberg erhielt aus 90 Pfund Mutterlauge vom Umkrystallisiren des käuflichen Natronsalpeters, nachdem sie von den krystallisirbaren Salzen möglichst befreit war, 36 Loth Jod und 1 Loth Brom. Daraus berechnet sich für den käuflichen Natronsalpeter ein Gehalt von 0,00001 Jod und 0,000005 Brom. — Häufig ist der Wassergehalt grösser als in den angeführten Analysen, so dass das salpetersaure Natron meist nicht über 95 Procent, oft nur 90 Procent beträgt.

In der Provinz Tarapaca erzeugte man:

im Jahr	1851.	1852.	1853.	1854.	1855.
Centner	599907	563273	866001	730465	936885
im Jahr	1856.	1857.	1858.	1859.	1860.
Centner	813798	1096333	1220337	1574199	1370248

Eigenschaf-
ten.

Der Natronsalpeter zieht aus der Luft Wasser an und ist bis zu einem gewissen Grade zerfliesslich. Diese Eigenschaft, welche nach der gewöhnlichen Annahme dem salpetersauren Natron selbst angehört, soll nach Gentile lediglich von anhängendem salpetersaurem Kalk und salpetersaurer Bittererde sowie dem Chlorcalcium und Chlormagnesium herrühren.

Bei Gegenwart von Kochsalz vermindert sich die Löslichkeit merklich. Nach Anthon lösen 100 Gewth. Wasser von + 20° C.

für sich	88,0	} salpetersaures Natron
mit 25 Gewth. Chlornatrium . .	52,8	

Die gesättigte Lösung des salpetersauren Natrons siedet bei 122° C.; sein Schmelzpunkt ist bei 313° (Schaffgotsch), 310,5° C. (Person).

Nach übrigens nicht sehr übereinstimmenden Angaben verschiedener Beobachter bedarf

*) Er bezeichnet das untersuchte Product als „natürliches salpetersaures Natron“, meint jedoch wahrscheinlich den Natronsalpeter des Handels.

1 Gewth. salpetersaures Natron		Beobachter	1 Gewth. salpetersaures Natron		Beobachter	Eigenschaften.
bei	Gewthle. Wasser		bei	Gewthle. Wasser		
6° C.	1,58	Marx	47° C.	0,77	Osann	
0° C.	1,25	„	50° C.	0,833	Maumené	
0° C.	1,41	Maumené	60° C.	0,763	derselbe	
10° C.	1,273	„	70° C.	0,703	derselbe	
18½° C.	1,14	Kopp	80° C.	0,650	derselbe	
18¾° C.	1,136	Karsten	90° C.	0,604	derselbe	
20° C.	1,137	Maumené	100° C.	—	derselbe	
28° C.	1,12	Osann	110° C.	—	derselbe	
30° C.	1,018	Maumené	119° C.	0,460	Marx	
40° C.	0,917	„	119,4° C.	0,468	Maumené	

Der käufliche Chilisalpeter wird in den Schwefelsäure- und Sodafabriken, sowie zur Darstellung von Kalisalpeter in Massen verwendet. Zu anderen Anwendungen, namentlich zum Einpökeln des Fleisches, der Glasbereitung etc., muss er vorher einer Reinigung unterworfen werden.

Zu dem Ende wäscht man ihn entweder mit einer gesättigten Lösung von reinem salpetersaurem Natron, welche nur die fremden Salze aufnimmt. Oder man löst ihn auf, filtrirt die Lauge durch Leinwand und krystallisirt in bleiernen, mit Holz umgebenen Behältern um, in welche man Blei- oder Kupferstreifen einhängt. Nach letzterer Art erhält man besonders schöne grosse Krystalle, welche man schliesslich noch mit Lösung von reinem salpetersaurem Natron abwäscht. Wenn die Mutterlauge, die man wieder benutzt, zu unrein geworden, so geben diese einen unreinen, aber in den Sodafabriken zur Aetznatronfabrikation gut verwerthbaren Salpeter. Aus diesem Grunde verbindet man oft und zweckmässig die Reinigung des Chilisalpeters mit der Sodafabrikation.

Die Säcke, in denen der Chilisalpeter versendet wird, sind wegen der Zerfliesslichkeit des Chilisalpeters stark mit dem Salze durchdrungen und wenn man sie haufenweise zusammenlegt, wegen Selbstentzündung gefährlich. Es ist daher zweckmässig ihren Salpetergehalt durch Auslaugen zu Gute zu machen.

Kalisalpeter.

Salpeterbildung.

Nach einer alten, schon von Mayou (1669) und von N. Lemery (1675) ausgesprochenen Ansicht, bildet sich der wesentliche Bestandtheil

Direct aus dem atm. Stickstoff.

Direct aus
dem atm.
Stickstoff.

des Salpeters, die Säure, aus der Luft und vereinigt sich mit den Basen und Alkalien des Bodens zu Salpeter. Diese Ansicht, wenngleich vielfach erweitert und abgeändert, hat auch die neuere Wissenschaft in den Grundsätzen beibehalten. Aber so einfach sich der Nachweis von dem Ursprung der Basen des Salpeters darbietet, so schwierig und verwickelt ist die Frage von der Entstehung der Salpetersäure in ihrer grossen Verbreitung im Boden, von deren Quellen und den Bedingungen ihrer Bildung.

Das Vorkommen der Salpetersäure in der atmosphärischen Luft ist zu verschiedenen Zeiten und durch vielseitige Beobachtungen erwiesen, ebenso dass sie als Bestandtheil des Regenwassers, des Hagels etc. dem Boden zugeführt wird, wie im I. Abschnitt dieses Bandes S. 8 näher erörtert worden. Schon dort wurde darauf hingewiesen, dass der elektrische Funke zu den Quellen der Salpetersäurebildung gehöre, indem er die Vereinigung des freien gasförmigen Stickstoffs mit dem Sauerstoff vermittelt, wie bereits Cavendish 1785 erwies. Nach Schönbein entsteht bei dieser Einwirkung des elektrischen Funkens auf die Gase zunächst nicht Salpetersäure, sondern bei Abwesenheit von Feuchtigkeit, Untersalpetersäure NO_2 ; bei Anwesenheit von Feuchtigkeit oder Lösung von Alkalien, salpetrige Säure NO . Beide, sowohl NO_2 wie NO , gehen dann weiterhin in Salpetersäure, in HNO_3 , über.

Derselbe Beobachter vermuthete, dass der Stickstoff und der Sauerstoff bei der Entstehung der Säuren des ersteren nicht ohne Weiteres zusammentreten, dass vielmehr die Bildung des Ozons vorausgehe und erst dieses den Stickstoff oxydire. Durch die Auffindung eines ungemein empfindlichen Reagens (Jodkaliumkleister), wodurch noch ein Milliontel salpetrige Säure nachgewiesen werden kann, in den Stand gesetzt, der Erscheinung in die feineren Beziehungen zu folgen, die sich der Wahrnehmung nur allzu leicht entziehen, stellte er eine ganze Reihe von Beobachtungen als Bestätigung seiner Vermuthung zusammen, die im Wesentlichen zu dem Schluss führten, dass die salpetrige Säure in der Natur ununterbrochen und — wenn auch in äusserst kleinen Mengen — durch weit verbreitete und allenthalben sich vollziehende Processe erzeugt werde. Nach diesen Beobachtungen sind die Nebel, welche der gewöhnliche Phosphor in feuchter Luft bildet, der gewöhnlichen Annahme entgegen, nicht phosphorige Säure, sondern hauptsächlich salpetrigsaures Ammoniak*).

*) Nach Meissner sind jene bei der Oxydation des Phosphors in feuchter Luft aufsteigende Nebel nicht salpetrigsaures Ammoniak, sondern Antozon; auch das Qualmende im Tabak-, Pulver- und Kaminrauch sei im Wesentlichen Antozon, welches stets neben Ozon auftritt. Das Molekül des gewöhnlichen Sauerstoffs spaltet sich nämlich in das negative Ozon und in das positive Antozon. — Nach v. Babo können derartige Nebel auch von Wasserstoffsuperoxyd herrühren. — Nach Zabelin, welcher Schönbein im Wesentlichen bestätigt, erklären sich diese Widersprüche aus der Wahrnehmung, dass die hier sich geltend machenden Erscheinungen nicht zu den einfachsten gehören, sondern insofern Verwickelung bieten, als die kleinsten Aenderungen der äusseren Bedingungen sofort Aenderungen der Erscheinung selbst bewirken.

durch das bei der Oxydation des Phosphors entstandene Ozon entwickelt. Dabei würde der Stickstoff mit den Elementen des Wassers zusammenzutreten, etwa $2\text{N} + 4\text{H}\text{O} = \text{N}\text{O}_2, \text{NH}_4\text{O}$. Die salpetrige Säure dieses Salzes könne dann durch den weiteren Einfluss des Ozons in Salpetersäure umgewandelt werden. — Ferner entstehe salpetrigsaures Ammoniak bei der Verdampfung des Wassers durch Wärme. Lässt man Wasser tropfenweise in einem sehr heissen aber nicht glühenden Gefäss von Metall oder Thon verdunsten, so geben die aufgefangenen Dämpfe nach der Verdichtung Reactionen auf salpetrige Säure und Ammoniak, obwohl nicht jedesmal, aber doch in den meisten Fällen. Setzt man dem Wasser etwas Kalilösung zu, so findet sich in dem Rückstand nach fortgesetzter Verdunstung zuletzt salpetrigsaures Kali. Selbst beim blossen Verdunsten des Wassers bei 40° bis 70° C. enthalte der Rückstand nach einiger Zeit salpetrige Säure. Ja wenn man Fliesspapier, Leinwand, Wäsche, reinen Sand etc. mit Wasser benetzt bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft trocknet, so färbt der wässerige Auszug dieser Stoffe nachher Jodkaliumkleister blau, um so mehr, je mehr das verdunstete Wasser beträgt, am stärksten, wenn in jenen Stoffen ein Alkali oder Kalk zugegen. Auch bei diesem Vorgang, für welchen die Dampfform des Wassers eine wesentliche Bedingung zu sein scheint, hat man sich zu denken, die salpetrige Säure entstehe durch das Ozon aus dem Stickstoff und den Elementen des Wassers. Wie schon bei der Bildung des salpetersauren Ammoniaks durch Verdampfen der Einfluss der Wärme sich geltend macht, so ist dies nach Schönbein ebenso bei allen Verbrennungsprocessen der Fall, in deren Producten sich nach ihm und Böttger ebenfalls salpetrigsaures Ammoniak nachweisen lässt*), so bei der Verbrennung von Holz, Oel, ammoniakfreiem Leuchtgas, Weingeist.

Weitaus am auffallendsten ist die Bildung von salpetriger Säure bei der Verbrennung von Wasserstoff in Sauerstoff, der noch Luft enthält, nach Kolbe so, dass rothe Dämpfe sichtbar werden.

Die Versuche von Meissner scheinen zu erweisen, dass die Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak nicht unter allen Umständen zu Stande kommt. Wie endlich aus Zabelin's Beobachtungen hervorgeht, so findet die gleichzeitige Bildung von salpetriger Säure und von Ammoniak zwar in der Regel, aber keineswegs nothwendig in allen Fällen, statt; zuweilen, wie bei der Verbrennung des Weingeistes, fehlt das eine oder das andere, herrscht eins oder das andere von beiden vor, je nach der Temperatur des Apparates.

*) In Bezug auf das durch Verbrennung entstehende salpetrigsaure Ammoniak machte Zabelin die Beobachtung, dass Täuschungen leicht daraus entstehen können, dass die Reaction auf Jodkalium = Stärkekleister durch die Einmischung von organischen Producten, z. B. unverbrannten Theilen des angewendeten Materials wesentlich gehindert oder ganz gestört wird.

**) Besonders günstig ist es für die Bildung des salpetrigsauren Ammoniaks auf diesem Wege, wenn bei dem Versuch in einem verschlossenen Gefäss vorgenommen mit der Luftpumpe evacuirte Gefäss, der Stickstoff bei 60° bis 70° plötzlich zugelassen wird (Zabelin).

Direct aus
dem atm.
Stickstoff.

Alkalien und deren kohlensaure Salze zeigen, der Luft ausgesetzt, nach einiger Zeit Reactionen auf Salpetersäure, nicht bloss, weil sie die in der Luft schon vorhandene anziehen, sondern, wie Schönbein meint, hauptsächlich dadurch, dass das Ozon der Luft bei Gegenwart dieser Salzbasen den Stickstoff kräftiger oxydirt. Durch Hinüberleiten grösserer Mengen (7000 bis 8000 Liter) feuchter durch Phosphor ozonisirter Luft (vorher durch Schwefelsäure von etwaigen Stickstoffverbindungen befreit) über Kalium oder reines Kali erhielt Lucca soviel salpetersaures Kali, dass es sich in Krystallen abscheiden liess**). Ebenso erhielt Cloëtz Reactionen auf Salpetersäure, als er mit Schwefelsäure gereinigte Luft über poröse Materialien lange Zeit hindurch (6 Monate) streichen liess. Die Bildung von Salpetersäure war erheblich bei mit Lösung von kohlensaurem Kali befeuchteten Ziegel- und Bimssteinstücken, sie trat nur in Spuren auf bei Kreide, bei Gemengen von Kaolin mit Kreide und Kalkmergel, gar nicht bei Thon und gebrannten Knochen. Die stärkste Wirkung ist mithin bei Gegenwart von Alkali, noch einige Wirkung, wenn nur Kalk zugegen, gar keine Wirkung, wenn beide fehlen.

Die bis dahin angeführten Beobachtungen zusammengefasst führen zu dem Ergebniss, dass in der Natur zahlreiche Processe unaufhörlich und aller Orten thätig sind, der Atmosphäre durch Oxydation des Stickstoffs kleine Mengen von Untersalpetersäure, von salpetriger Säure und der Ammoniakverbindung der letzteren zuzuführen. Insofern sich aber diese Körper ungemein leicht in Salpetersäure umwandeln, ist damit eine ebenso ausgedehnte und ununterbrochene Quelle der letzteren und zwar durch Vermittlung der atmosphärischen Niederschläge gegeben. Denn die Untersalpetersäure (bekanntlich unfähig, für sich Salze zu bilden) zerfällt mit Wasser in Salpetersäure und salpetrige Säure, diese wieder in Salpetersäure und Stickoxyd. Letzteres verwandelt sich an der Luft sofort unter Aufnahme von Sauerstoff in Untersalpetersäure, die sich ebenso umsetzt wie anfangs u. s. f. Das salpetrigsaure Ammoniak endlich, welches mit den atmosphärischen Niederschlägen zu Boden gelangt, setzt sich dort mit den kohlensauren Erden und Alkalien um; die gebildeten salpetrigsauren Salze unterliegen dann sofort einer weiteren secundären Oxydation, die sie in salpetersaure verwandelt.

Dass die salpetrige Säure in der That zu den wesentlichen Quellen der Bildung der Salpetersäure gehört, wird u. a. durch die schon von Schönbein geltend gemachte Thatsache unterstützt, dass die in der Natur vorkommenden salpetersauren Salze sehr häufig von Spuren salpetriger Säure begleitet sind. So fand Goppelsröder in 19 Proben von

*) Bei Steinkohle bildet sich in Folge des Schwefelgehaltes derselben und des gleichzeitigen Auftretens von schwefliger Säure meist schwefligeaures Ammoniak.

**) Die Bildung von Salpetersäure trat bei diesem Versuch nicht ein, wenn die Luft von einem Orte entnommen wurde, der aller Vegetation fern lag. Es scheint daher der von der Vegetation im Tageslicht entwickelte Sauerstoff ozonhaltiger und darum wirksamer zu sein.

Mörtel aus einem Kuhstall, meist von der Aussenfläche der Mauer, salpetrige Säure neben Salpetersäure, und nur in 5 Proben ausschliesslich Salpetersäure. Auch in dem käuflichen Chilisalpeter sind kleine Mengen von salpetriger Säure nachgewiesen.

Die unmittelbare Verbindung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff ist jedoch nicht die einzige Quelle der Salpetersäurebildung; es giebt noch eine andere, nicht weniger verbreitete und reichlicher fliessende, nämlich das Ammoniak. Aus dem Ammoniak

Wenn stickstoffhaltige sehr zusammengesetzte Verbindungen, wie z. B. die eiweissartigen Stoffe des Pflanzen- und Thierorganismus, freiwillig durch die Processe der Fäulniss zerfallen, so gehen sie aus Verbindungen höherer Ordnung in einfachere, zuletzt in die einfachsten und beständigsten über. Der Stickstoff bildet dann mit dem Wasserstoff Ammoniak. Das Ammoniak geht als Bestandtheil in die Atmosphäre über; indem er von da wieder rückwärts von Thieren und Pflanzen assimiliert wird, unterliegt er einem ewigen Kreislauf. In Folge dieses Kreislaufs ist das Ammoniak, obwohl es nur einen sehr geringen Betrag von der Masse der Luft ausmacht, überall verbreitet.

Zudem ist der Stickstoff als Bestandtheil des Ammoniaks ungleich In der Hitze. mehr geneigt sich mit dem Sauerstoff zu verbinden und das Ammoniak viel geeigneter für die Bildung von Salpetersäure als Stickstoff im freien Zustande, weil der gleichzeitig oxydirte Wasserstoff des Ammoniaks das zum Bestehen der Salpetersäure unter den gewöhnlichen Umständen notwendige Wasser liefert. Ganz besonders leicht oxydirt sich das Ammoniak bei höheren Temperaturen unter dem Einfluss von Körpern, die die Oxydation unterstützen. Leitet man ein Gemenge von Ammoniak mit Luft über zuvor auf 300° erhitzten Platinschwamm, so kommt er alsbald zum Glühen, während sich Dämpfe von Untersalpetersäure, bei nicht zu hoher Temperatur auch von Salpetersäure entwickeln: $(\text{NH}_3 + 7\text{O} = \text{NO}_4 + 3\text{H}_2\text{O})$. Leitet man das Gemenge mit Hinweglassung des Platinschwammes durch eine rothglühende Porzellanröhre, so bildet sich ebenfalls Untersalpetersäure mit etwas Stickoxydgas, aber sehr langsam und viel spärlicher. Auch Dämpfe von kohlen saurem und chlorwasserstoffsäurem Ammoniak werden unter diesen Bedingungen von erhitztem Platinschwamm unter Bildung von Salpetersäure umgesetzt. Diese letztere bildet sich ferner, wenn Sauerstoff im Entstehungsmoment in der Wärme auf Ammoniaksalze einwirkt, so beim Hinüberleiten von Ammoniakgas über Manganüberoxyd in der Hitze, so bei der Behandlung von schwefelsäurem Ammoniak mit doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure, oder mit Manganüberoxyd und Schwefelsäure, oder endlich mit Baryumüberoxyd und Schwefelsäure. Auch Schwefelammonium und Bleiüberoxyd bilden Salpetersäure (Kuhlmann).

Leitet man einen mit Ammoniakgas gemengten Strom von Luft bei 100° über Kreide, die man zuvor mit Aetzkalkilauge befeuchtet hat, so bildet sich schnell und ziemlich reichlich salpetersaures Kali (Dumas).

Aus dem
Ammoniak.

Aber auch bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt sich das Ammoniak unter dem Einfluss anderer Stoffe. Wenn man metallisches Kupfer feinertheilt oder in Spänen mit Ammoniak befeuchtet, so bilden sich unter Zutritt der Luft weissliche Dämpfe, worin sich salpetrigsaures Ammoniak nachweisen lässt (Schönbein); es entsteht dabei eine tiefblaue Flüssigkeit, welche neben Kupferoxyd und Ammoniak viel salpetrige Säure enthält (Schönbein; Tuttle). Die Oxydation des Ammoniaks findet hierbei gleichzeitig mit der des Kupfers statt (Tuttle). Giesst man in eine geräumige Glasflasche schwach ammoniakalisches Wasser zu Phosphor, so dass dieser damit nur theilweise bedeckt wird, so oxydirt er sich, während das Ammoniak gleichzeitig in Salpetersäure verwandelt wird. Bei diesen Versuchen handelt es sich um eine verhältnissmässig rasche Wirkung, die bei höherer oder auch bei gewöhnlicher Temperatur, immer aber durch kräftige Reagentien vermittelt wird.

Selbst schwächere Reagentien vermitteln die Oxydation des Ammoniaks, sobald der Einwirkung in ausgedehnterem Mass Zeit gegönnt wird. Als man z. B. mit Ammoniakgas gemischte Luft über Kalkmilch bei der Sommertemperatur stehen liess, war das Ammoniak nach 6 Wochen in Salpetersäure verwandelt. Im Jahre 1775 setzte die Akademie der Wissenschaften (auf Anlass Turgot's) einen Preis aus auf die beste Abhandlung über Bildung und Erzeugung des Salpeters. Die Commission der Akademie stellte nun, bei Gelegenheit der Beurtheilung der eingegangenen Preisschriften, einen Versuch an, wobei sie zuvor durch sorgfältiges Auswaschen von allen löslichen Theilen befreite Kreide in einem durchbrochenen Korb längere Zeit über faulendem Blut aufhing. Nach Ablauf von einigen Monaten konnte sie der Kreide 2,5 Proc. salpetersauren Kalk entziehen. Die Salpetersäure ist hierbei offenbar aus dem allmählich aus dem faulenden Blut aufsteigenden Ammoniak entstanden. Durch öfteres Auskochen gereinigter Mauerkalk, in einem Teller der Luft eines Kuhstalls dargeboten, zeigte im Sommer zwar nach 13 Tagen noch keine Spur, aber nach 21 Tagen reichliche Mengen von salpetrig- und salpetersauren Salzen.

Insofern das Ammoniak theils unmittelbar durch Absorption, theils mittelbar durch atmosphärische Niederschläge fort und fort dem Boden zugeführt wird, findet es in demselben und so weit die Umstände sich eignen, Gelegenheit, Sauerstoff aufzunehmen und in Salpetersäure sich umzusetzen. Dabei wird es wesentlich durch den Umstand unterstützt, dass die gleichzeitig von der Feuchtigkeit des Bodens aufgesaugte Luft weit reicher an Sauerstoff ist als die atmosphärische; so fand Gay-Lussac in den letzten Antheilen Luft, die sich durch Wärme aus dem Wasser entwickelten, 34,8 Proc. Sauerstoff. Daraus erklärt sich, warum die Mitwirkung der Feuchtigkeit als Bedingung der Salpetersäurebildung erscheint. Aber auch eine andere, sehr wesentliche Erfahrung, auf die man allenthalben bei den Beobachtungen über die langsame Oxydation des Ammoniaks gestossen ist, steht damit im Zusammenhang. Sie geht

nämlich nur in lockeren porösen Materialien vor sich, nicht in festem dichten Gestein, denn nur jene sind für die Absorption von Ammoniak, von Feuchtigkeit und Luft geeignet. Zu diesen beiden Bedingungen tritt eine dritte als sehr wesentlich hinzu, nämlich die Gegenwart von Basen, welche im Stande sind, die Salpetersäure zu binden; in obigen Versuchen war dies Aetzkalk, sonst sind es die kohlen sauren Salze, des Kalks, der Bittererde, namentlich aber die alkalisch reagirenden des Kalis und Natrons. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Ammoniak bei der Salpeterbildung eine doppelte Rolle spielt, indem ein Theil die Elemente zur Salpetersäure liefert, ein anderer unzersetzter aber als Alkali und zwar kräftiges Alkali wirkt. Indem so zunächst salpetersaures Ammoniak entsteht, setzt sich dies im Boden mit den kohlen sauren Salzen der fixen Basen um. Endlich ist der unter der Bezeichnung Humus bekannte von der Verwesung von Pflanzenresten herstammende Bestandtheil des Bodens ein kräftiger Beförderer der Salpeterbildung. Wie man weiss, ist dieser Humus in fortwährender Verwesung, in einem Process begriffen, der ihn langsam durch Aufnahme von Sauerstoff der Luft in Kohlensäure und Wasser verwandelt. Es scheint nun, dass der Humus, als in Oxydation begriffener Körper, auf das Ammoniak ganz ähnlich, nur weniger energisch wirkt, wie metallisches Kupfer oder Phosphor in den oben beschriebenen Versuchen (Millon).

Aus dem
Ammoniak.

Der Einfluss der thierischen Stoffe und die Nothwendigkeit ihrer Anwesenheit bei der Salpeterbildung erklärt sich leicht und ungezwungen aus ihrer Eigenschaft als ergiebige Ammoniakquelle und dem Verhalten des Ammoniaks selbst. Immerhin wäre es innerhalb der Möglichkeit, dass der Stickstoff jener Substanzen, namentlich im Zustande ihrer Verwesung d. h. langsame Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur, unmittelbar und ohne vorher Ammoniak zu bilden, mit dem Sauerstoff zu Salpetersäure zusammenträte. Diese Ansicht hat sich ebenfalls in der Wissenschaft geltend gemacht und namentlich früher ihre Vertreter gefunden.

Die Anschauung, wonach stickstoffhaltige Substanzen als Quellen des Ammoniaks und dieses als Quelle der Salpetersäure gelten, steht indess nicht unangefochten in der Wissenschaft. Schon Longchamp hat im Jahre 1825 sich dahin ausgesprochen, dass jene Stoffe des Pflanzen- und Thierreiches nichts zur Salpeterbildung beitragen; dass vielmehr der Stickstoff der Atmosphäre und ihr Sauerstoff sich unter dem Einflusse von Feuchtigkeit, Salzbasen und porösen Körpern direct verbinden. Er kam jedoch zu diesem Schluss mehr aus dem Studium von Schriften über Salpeterbildung und durch Betrachtungen, als durch scharfe Versuche. Auch die von ihm zu Grunde gelegten Beobachtungen entsprechen theilweise nicht mehr dem heutigen Stand der Kenntnisse. Kuhlmann gelang es nicht, mittelst Durchleiten eines Gemenges von Sauerstoff und Stickstoff durch ein Glasrohr mit rothglühendem Platinschwamm oder Platinmohr, Reactionen auf Salpetersäure zu erhalten; ebenso wenig, als

er Stickstoff, trocken oder feucht, dem aus erhitzten Manganüberoxyd entwickelten Sauerstoff im Zustande des Freiwerdens darbot.

Praktische
Bedingun-
gen.

Ueberblickt man die Bedingungen, unter denen die Bildung von Salpetersäure nach den bisherigen Erörterungen überhaupt möglich ist, so leuchtet ein, dass im Allgemeinen in der Natur auch vielfache Gelegenheit und in ausgedehntem Mass zur Entstehung von Salpeter gegeben ist. Es wird aber nicht minder einleuchtend, dass die in dieser Richtung thätigen Naturkräfte in der Regel die salpetersauren Salze nur in eben nachweisbaren Spuren hervorbringen, dass sie dagegen nur ausnahmsweise mit einem einer reichlicheren Erzeugung entsprechenden Nachdruck zur Wirkung kommen. Der erste Fall ist zwar immer noch von grossem Interesse für die Erkenntniss der Gesetze im Haushalte der Natur, für Physiologie und Landwirthschaft, aber die Gewinnung des Salpeters kann sich aus praktischen Gründen nur an den zweiten Fall anknüpfen, in welchem sich salpetersaure Salze in hinreichender Menge anhäufen, so dass sie mit Vortheil gesammelt und verarbeitet werden können. Die Kenntniss der Bedingungen, unter denen diese reichlichere Bildung statt hat, ist daher wichtig; sie lassen sich unter folgenden Gesichtspunkten zusammenfassen.

1. Die Gegenwart von Stoffen, welche die Elemente der Salpetersäure liefern; Ammoniaksalze, stickstoffhaltige thierische und pflanzliche Stoffe;

2. Gegenwart der zur rascheren Bildung sowie zur Bindung der Salpetersäure erforderlichen Salzbasen, namentlich Alkalien, dann Kalk, Bittererde;

3. Gegenwart von Feuchtigkeit im Gegensatz zur gänzlichen Trockenheit der Materialien sowie zur Ueberschwemmung mit Wasser;

4. Möglichste Wärme der aufeinander wirkenden Stoffe und der Luft, etwa Sommertemperatur von 15° bis 20° C. In der Nähe des Gefrierpunktes wird die Salpeterbildung verlangsamt, bei Frost hört sie gänzlich auf;

5. Lockerheit und Porosität der festen Materialien, so dass sie für die Luft bis ins Innere hinreichend zugänglich bleiben.

Die Wichtigkeit der thierischen und ähnlichen Stoffe, wie Excremente, Harn, Jauche, Blut und sonstige Abfälle, als reiche Quelle von Stickstoff oder Ammoniak wird begreiflich, wenn man in Betracht zieht, dass z. B. der Gehalt des salpetersauren Kalis an Stickstoff fast 14 Proc. beträgt; es würde darnach zur Bildung von 1 Ctr. salpetersaurem Kali erforderlich sein, vorausgesetzt, dass nichts verloren ginge, der Stickstoff von

Festen Excrementen der Kühe	43 Ctr.	Urin öffentlicher Abtritte	19 Ctr.
Festen Excrementen der Pferde	25 „	Stalldünger	34 „
Urin von Kühen	31 „	Düngerjauche	23 „
Urin von Pferden	5 1/3 „	Blut der Abdeckereien	5 „

sämmtlich im frischen Zustande. Schon die vor langer Zeit angestellten Beobachtungen von Fontanelle geben gute Beweise an die Hand von dem Werth der bezeichneten Abfallstoffe für die Salpetergewinnung. Er

setzte die zu untersuchenden Materialien und Gemenge, zu etwa je 50 Pfd., mit destillirtem Wasser feucht gehalten, drei Jahre gegen Regen geschützt der Luft aus. Nach Ablauf dieser Zeit gab vorher sorgfältig ausgewaschener reiner Kalksand sowie ebenso verbreiteter zermahlener Granit keine Spur von salpetersauren Salzen; dagegen Ackererde gemischt mit

Kalkschutt	4 Proc.	$\frac{1}{10}$ Kuhmist	$4\frac{1}{2}$ Proc.
$\frac{1}{10}$ Schafmist	$5\frac{1}{2}$ „	thierischer Düngererde	6 „
$\frac{1}{10}$ Pferdemit	5 „	derselben und $\frac{1}{5}$ Kalk-	
		schutt	8 „

salpetersaure Salze beim Ausziehen mit Wasser. Die Gegenwart jener stickstoffhaltigen Substanzen organischen Ursprungs erscheint namentlich dann geboten, wenn es im Bereich der Salpeterbildung an Alkalien fehlt. Es ist nicht unwahrscheinlich, wie schon Dumas bemerkte, dass diese Stoffe unter diesen Umständen nicht bloss in ihrem Stickstoff das Material der Salpeterbildung, sondern auch als Quelle von Ammoniak einen Ersatz für das fehlende starke Alkali bilden. Diese Annahme findet in der Thatsache Unterstützung, dass die beim Auslaugen der Salpetererde erhaltene Flüssigkeit stets Ammoniaksalze enthält (Kuhlmann).

Ueberhaupt sind unter den Verbindungen der Salzbasen, welche für die Salpeterbildung Bedeutung haben, die Salze der Erden keineswegs mit denen der Alkalien gleichwerthig. Die kohlsäuren Salze beider, auf die es hier am meisten ankommt, unterscheiden sich nämlich sehr wesentlich durch Löslichkeit und alkalische Reaction, die denen der Erden eben so fehlt, wie sie dem des Kalis und Natrons fördernd zur Seite steht.

Thierische und ähnliche Abfallstoffe sind möglicher Weise auch noch in einer anderen Richtung wirksam. Sie hinterlassen nämlich nach ihrer freiwilligen Zersetzung einen humusartigen Rückstand, der zuletzt einer dauernden langsamen Oxydation durch den Sauerstoff der Atmosphäre unterliegt. Sie können daher auch in den späteren Stadien ihrer Zersetzung als in Oxydation begriffene Körper wirken, dass solche aber die Oxydation des Ammoniaks und die Salpeterbildung ungemein befördern, ist bereits weiter oben nachgewiesen. In der Art ist dann der Humus der Ackererde überhaupt sehr wirksam, so wirksam in der That, dass ihn Millon, auf Grund seiner in Algerien über die Salpeterbildung gemachten Beobachtungen, geradezu den unerlässlichen Bedingungen der Salpetererzeugung zu praktischen Zwecken einreihet. Der Humus trägt ausserdem wesentlich zur Erfüllung der fünften Bedingung S. 128 zur Lockerheit der salpeterbildenden Materialien bei. Diese Durchdringlichkeit, der ungehinderte Zutritt der Luft ist aber nothwendig, um den Oxydationsprocess im Bereich der wirkenden Stoffe zu unterhalten. Fehlt sie, so kann leicht das Umgekehrte, nämlich Reduction schon gebildeter Salpetersäure eintreten. Humus reducirt unter solchen Umständen leicht die salpetersauren zu salpetrigsauren Salzen (Goppelsröder), faulende Stoffe wieder zu Ammoniak (Pelouze). Auch durch Wasserstoff im Augenblick des Freiwerdens wird die Salpetersäure des Kalisalpeters leicht in Ammoniak verwandelt (Kuhlmann).

Selbst unter den günstigsten Bedingungen und bei der günstigsten Temperatur ist die Salpeterbildung stets von langsamem, allmählichem Gang, von auf lange Zeit ausgedehnter Entwicklung. In warmen und heissen Himmelsstrichen pflegt unter gleichen Umständen die Salpeterbildung kräftiger aufzutreten als in gemässigten. Dabei ist jedoch nicht zu vergessen, dass es nicht allein auf die Erzeugung der salpetersauren Salze, sondern bei ihrer grossen Löslichkeit auch wesentlich auf deren Erhaltung und Ansammlung ankommt. Gemässigte Klimaten mit ihren häufigen atmosphärischen Niederschlägen sind insofern weit ungünstiger als die heissen. Ein Boden, der durch seine Lage eine hinreichende selbständige Feuchtigkeit besitzt bei wenig Regen, ist für die Salpeterbildung weit besser, als trocken gelegener, starken und häufigen Regenfällen ausgesetzter Boden.

Vorkommen *).

Das Material für die Salpetergewinnung besteht im Allgemeinen aus Erdreich und Gesteinen, die mit salpetersauren Salzen durchdrungen sind. In den gemässigten Himmelsstrichen sind darin die salpetersauren Erden, in den heissen Ländern die salpetersauren Alkalien und unter diesen zuweilen das salpetersaure Kali vorherrschend. Da die Bedingungen der Bildung dieser Salze fort dauern, so wird der durch Sammeln entzogene Salpeter nach einiger Zeit wiedererzeugt. Das salpeterhaltige Material entsteht mitunter ohne weiteres Zuthun, wo die dazu erforderlichen Bedingungen zufällig vereinigt sind; mitunter, namentlich in gemässigten Klimaten, wird die Salpeterbildung mehr künstlich hervorgerufen, indem man der Natur nachhilft und die Bedingungen schafft oder ergänzt, die sie voraussetzt.

Einige Beispiele werden über das Vorkommen im Einzelnen und die Ausnutzung am besten Aufschluss geben.

In stark bevölkerten Städten mit engen Strassen, wo sich die Excremente der Zugthiere, der Abfall der Schlächtereien und ähnlicher Gewerbe, Spülwasser aus den Häusern, Abfälle von den Märkten, wo man Fleisch, Geflügel, Fische und andere Nahrungsmittel verkauft, wo sich diese und viele derartige Dinge mit Urin und dem flüssigen Inhalt der Gossen vermischen und in fortwährender Fäulniss begriffen sind, sieht man, wie der Mörtelbewurf an dem Fusse der Aussenmauern nach und nach zerfressen wird, eine Erscheinung, welche im Bauwesen wegen ihrer Zerstörungen sehr gefürchtet und „Salpeterfrass“, „Mauerfrass“ genannt wird. Ebenso geschieht es häufig an anderen Stellen der Mauern, welche nicht gerade von Strassenkoth bespült werden, aber doch dem Einsickern von ähnlichen Flüssigkeiten, z. B. aus den Kanälen von Ab-

Mauersal-
peter.

*) Ein sehr merkwürdiges und von dem gewöhnlichen ganz abweichendes Vorkommen in Pennsylvanien, Bradford County, erwähnt Ellet, wonach dort Kalisalpeter in wahren Gängen im Sandstein gefunden sein soll. Näheres ist zur Zeit nicht bekannt.

treten oder vom Urin der Thiere in den Stallungen, ausgesetzt sind. Die auf diesem Wege entstehenden salpetersauren Salze werden von der Feuchtigkeit fortgeführt, welche ununterbrochen denjenigen Theilen der Mauern zustrebt, an denen sie die beste Gelegenheit findet, abzdunsten. Sie hinterlässt alsdann jene Salze als zarte schneeartige Auswitterung an der Oberfläche, oder auch sehr häufig in Gestalt von weissen feinkrystallinischen Knollen in lockeren Stellen im Innern des Mörtelbewurfs, der dadurch von der Mauer stückweise abgesprengt wird und abfällt. Solcher Mauersalpeter ist früher als Rohmaterial zur weiteren Verarbeitung gesammelt worden. Man darf sich dabei nicht beirren lassen von Auswitterungen anderer Art (kohlen-saure, schwefelsaure Alkalien etc.), die an Mauern sehr gewöhnlich sind und ebenso häufig mit dem Mauersalpeter verwechselt werden.

In der Kreideablagerung am Ufer der Seine, bei Roche-Guyon und Mousseau z. B., finden sich mehrere Höhlen, welche daselbst als Ställe und in anderer Art benutzt werden. Mehr nach den Eingängen zu, welche nach Süden gerichtet sind, nicht aber tiefer nach innen, zeigt sich Salpeter in der Oberfläche des Gesteins; die salpeterhaltigen Stoffe, welche jährlich mehrmals eingesammelt werden, ersetzen sich von selbst und werden auf die gewöhnliche Weise (s. u.) behandelt. Nach Lavoisier ist der Salpeter darin von Kochsalz und Chlorcalcium in verschiedener Menge begleitet. So gaben nach ihm Proben aus der Höhle von Fouquières $3\frac{1}{8}$, in der Nähe der Kirche von Mousseau gesammelte $5\frac{3}{8}$, von einem andern Orte dagegen nur $\frac{1}{4}$ Procent salpetersaures Kali nach der Zersetzung des mit Wasser ausgezogenen Salzgemenges durch Potasche.

Salpeter an
der Seine.

Höchst merkwürdig sind die Salpetergruben auf der Insel Ceylon, welche Davy seiner Zeit genau untersucht hat. Es sind dies natürliche Höhlen in einem Magnesia und Feldspath enthaltenden Kalkfelsen, welche sich durch das Ausbrechen des salpeterhaltigen Gesteins allmählich erweitert haben. Einige, wie die von Boulatwellegode, dienen einem ganzen Heer von Fledermäusen als Zuflucht, deren Excremente sich darin anhäufen. In anderen fehlen diese Thiere gänzlich, wie in der Höhle von Memoora, welche in einem waldbewachsenen Hügel von etwa 300 Fuss sich bei 100 Fuss Breite und 80 Fuss Höhe 200 Fuss in die Tiefe erstreckt. Die Mächtigkeit der Decke ist also nicht sehr bedeutend, der Boden aber nackter Felsen ohne Ueberzug von Erde. Davy fand daselbst 16 Arbeiter beschäftigt, von denen jeder jährlich eine gewisse Menge Salpeter an die Regierung abliefern. Bei der Untersuchung einer Probe der Felsenmasse dieser Memoorahöhle fand Davy in 100 Theilen:

- 2,4 salpetersaures Kali
- 0,7 salpetersaure Bittererde
- 0,2 schwefelsaure Bittererde
- 26,5 kohlen-sauren Kalk
- 9,4 Wasser

und 60,8 in schwacher Salpetersäure unlöslichen Rückstand, von

Feldspath, Quarz, Glimmer und Talk. Das Kali stammt ohne Zweifel von dem verwitterten Feldspath und fand sich neben den salpetersauren Erden stets, mochten diese Bittererde oder Kalk sein. Die Ausbeutung dieser Salpeterhöhlen ist einfach, wohlfeil, aber ziemlich roh. Die Arbeiter lösen das Gestein von der inneren Oberfläche mit eisernen Werkzeugen los und mengen die kleingeschlagene Masse mit Holzasche zu ungefähr gleichen Theilen. Wenn nun Wasser aufgegossen wird, so geben die auflöslichen Erdsalze ihre Säuren, besonders die Salpetersäure, an das Kali der Asche ab und fallen als kohlensaurer Kalk und Bittererde nieder. Die klar abgegossene Lauge, welche nun den durch den Potaschenzusatz gebildeten und den schon vorher vorhandenen Kalisalpeter enthält, lässt man zuerst in Gruben ablaufen, wo die Verdampfung anfangs allein durch die Sonnenhitze jener Gegenden, zuletzt in mit Feuer geheizten Pfannen vor sich geht, bis der Krystallisationspunkt erreicht ist. Was nach dem Erkalten anschießt, ist Rohsalpeter und wird sogleich versendet.

Aehnliche Höhlen kennt man an der Küste des Adriatischen Meeres in Italien (Pulo di Mofetta), an einigen Punkten in Nordamerika (in Tennessee, Kentucky, am Missouri- und Crookedfluss), in Afrika und Teneriffa.

Vorkommen
in Indien.

Etwas abweichend ist das Vorkommen der fertig gebildeten salpetersauren Salze in Südamerika, einigen Gegenden Indiens, Arabien, Aegypten, Persien, Spanien und Ungarn. In Indien ist es besonders Bengalen und die Umgegend von Patna, wo ein grosser Theil von dem Salpeter des europäischen Handels gefunden wird, den man in Chiovera versiedet und über Houghly versendet. Jene Salze finden sich an den genannten Orten, oft in einer sehr grossen Ausdehnung, aber immer nur in geringer Tiefe, soweit nämlich, als die Luft bequem eindringen kann. Wenn die durch den einsickernden Regen und Thau gebildete Lösung im Boden durch Sonne und Luftzug oberflächlich verdunstet, so wird die verlorene Feuchtigkeit von unten her, vermöge der porösen Beschaffenheit des Bodens, also in Folge der Haarröhrchenanziehung durch neue Salpeterlösung ersetzt, welche ebenfalls verdunstet u. s. f. Dadurch wird aller Salpeter allmählich von allen tieferliegenden Schichten an die Oberfläche gebracht, wo er nach der Verdunstung zurückbleibt und sich während des trocknen Wetters in beträchtlicher Menge als Auswitterung anhäuft, bald in festeren Krystallen, bald in feinen Fäden zu Büscheln vereinigt. Beim Einsammeln erhält man eine mit Erde gemengte Salzmasse. Davy fand in einer bengalischen Salpetererde aus dem Districte Tirhoot (A) und R. Haynes in einer solchen aus der Nähe von Patree in Guzerat (B), wo sie als eine schmale von Ost nach West streichende Ablagerung angetroffen wird:

	A.	B.
Salpetersaures Kali	8,3	2,26
Salpetersaures Natron	—	6,32
Salpetersauren Kalk	3,7	—
Chlornatrium	0,2	14,81
Schwefelsauren Kalk	0,8	1,43
Schwefelsaure Bittererde	—	1,38
Kohlensauren Kalk	35,0	73,80
Wasser mit etwas organischer Substanz	12,0	
Unlösliches	40,0	
	100,0	100,0

Das Verfahren mit dieser Erde ist im Grunde das nämliche, wie mit dem Salpetergestein der Höhlen, bis auf den Zusatz von Asche, welcher sehr oft wegen Mangels an diesem Material unterbleibt, was um so eher angeht, als die Erde, wie man sieht, schon an und für sich sehr reich an Kalisalpeten ist. Es bleibt alsdann salpetersaurer Kalk in der Mutterlange, der nicht berücksichtigt wird. Der Salpeter der ersten Krystallisation bildet noch gefärbte Krystalle und wird gewöhnlich einmal umkrystallisirt.

Auch Ungarn zeichnet sich aus durch die Häufigkeit des Salpeters, der dort neben verschiedenen anderen Salzen, namentlich schwefelsaurer Bittererde und kohlensaurem Natron, aus dem Boden feuchtgelegener Gegenden auswittert. Die Orte, wo man diesen sogenannten „Kehrsalpeten“, in jenen Gegenden ein Zweig des landwirthschaftlichen Betriebes, sammelt, nennt man Kehrplätze. Bei der Wahl dieser Kehrplätze richtet man sich nach dem Vorkommen gewisser narkotischer Pflanzen, wie das Bilsenkraut, welche salpeterhaltigen Boden sehr lieben. Solche Kehrplätze finden sich am häufigsten in der Gegend zwischen Marosch und Theiss, namentlich bei Debreczin. An diesem Orte befindet sich das Sudhaus, worin der Salpeter der bei den umliegenden Dörfern angelegten Kehrplätze versotten wird. Es sind 24 Ortschaften, wovon Mike-Pércs, Pelágy, Vértés, Acsád, Mihály, Nánás und Szobosló für die Salpetergewinnung die bedeutendsten sind, die dort als landwirthschaftliches Gewerbe betrieben wird.

Kalisalpeten
in Ungarn.

Der Kehrplatz bei dem erstgenannten Orte ist an einer schwach geneigten Fläche auf einem aus lockerem schwarzen Sande mit thonigen und kalkigen Theilen bestehenden Boden angelegt und stösst an einen nie ganz austrocknenden Sumpf, von dem er ursprünglich einen Theil bildete. Alle von den Gehöften des Dorfes abziehenden, mit organischen, stickstoffhaltigen Substanzen geschwängerten Flüssigkeiten, die Jauche der Ställe, sowie namentlich des Düngers, den man nach dortiger Sitte zur Umwallung der Felder benutzt, rinnen über die geneigte Fläche dem Sumpf zu und tränken den Boden. Es ist nichts weiter nöthig, als denselben von Zeit zu Zeit mit Asche zu bestreuen; die Salpeterbildung geht dann so reichlich vor sich, dass man in der wärmeren, nicht zu trocknen

Jahreszeit, im Mai und Juni, täglich gegen Abend Salpeter einthun kann. Dieser sammelt sich in der allerobersten Erdschicht, wo die Feuchtigkeit verdunstet, als Ausblühungen. Um diese zu gewinnen, bedient man sich eines von Pferden gezogenen Werkzeuges, dessen wesentlicher Theil, eine messerartige eiserne Schiene, sich beim Ziehen schräg stellt und die salpeterhaltige Schicht schabend abhebt, worauf man sie mit Besen zusammenkehrt und abfährt. Die Oberfläche des Kehrplatzes muss so viel wie möglich eben gehalten werden (Szabó). Die Erde gilt als reif, wenn sie etwa $\frac{1}{4}$ Procent Salpeter enthält. Man rechnet unter mittleren Verhältnissen bei sechsmaligem Einsammeln 300 bis 400 Kilogr. Salpeter auf 1000 Quadratmeter Bodenfläche.

In verschiedenen auf diese Art gewonnenen Sorten Salpetererde fand Ragsky durchschnittlich etwa 4 Proc. Wasser und folgenden Gehalt an Salpeter, nämlich in der Kehrerde von

Péracs	1,07 Proc.	Ibronyi	1,69 Proc.
Orzso	2,33 "	Temesvar	0,51 "
Keresztur	1,13 "	Monostor Palyi	0,50 "
Patroha	0,56 "	Nyrregyhaza	0,59 "

also im Mittel etwa 1 Proc.; alle untersuchten Sorten waren mithin sehr reich.

Auch in der Militärgrenze bei Alibunár giebt es solche Kehrplätze. In Spanien finden sich die Gegenden, deren Boden Salpeter auswittert, in Neucastilien, Arragonien, Catalonien, la Mancha, Granada etc.

Gaysalpeter
in Ungarn.

Neben dem Kehrsalpeter gewinnt man noch in Ungarn unter dem Namen Gayerde und Gaysalpeter ein Product von etwas verschiedener Abstammung. Die ärmere (wie aus dieser Industrie hervorgeht, wohl nicht besonders reinliche) Volksklasse kennt nämlich in den Zimmern ihrer Wohnungen dort keine hölzerne Fussböden, sondern blosse Estriche von Erde. Diese Estriche gräbt man von Zeit zu Zeit aus und verarbeitet sie auf Salpeter. Sie geben eine zwar ziemlich arme, aber wegen ihrer Reinheit sehr gesuchte Salpetererde (Szabo).

In der
Schweiz.

Ebenso ist die Erde unter dem Boden der Ställe, um Miststätten herum, auch in den Kellern, wo häufig die Ueberreste von Gemüse und anderen Vorräthen liegen bleiben und faulen, ein sehr brauchbares Material. So pflegt man in der Schweiz, wo die ausgedehnte Viehzucht viel Gelegenheit dazu bietet, die Erde unter den Ställen zur Gewinnung auf Salpeter zu benutzen. Die Salpetersieder begeben sich zur Sommerzeit in die Stallungen, wenn diese leer stehen und das Vieh sich auf den Weiden befindet. Nachdem sie einige Bretter aus dem Boden abgehoben, füllen sie einige Kübel voll mit der darunter befindlichen Erde und laugen sie mit Wasser aus, bis dieses aufhört salzig zu schmecken. Die Lauge wird mit Asche und Aetzkalk versetzt, wenn der Bodensatz sich abgeschieden hat, klar abgossen und dann in einem gewöhnlichen Kessel auf einer einfachen Feuerung eingesotten, worauf man sie zum Krystallisiren hinstellt. Es schiesst der Rohsalpeter in meist hohlen, zolllangen und strohhalm dicken,

gestreiften, braungelb gefärbten, an der Luft feuchtbleibenden Spiessen an. Er enthält im Durchschnitt 90 Proc. salpetersaures Kali und $2\frac{1}{2}$ Proc. salpetersauren Kalk nebst 7 Proc. Feuchtigkeit und sonstigen Salzen.

Trocken gelegene Ställe liefern mehr als feuchte, ein einziger Stall 25 bis 100 Kilogr. Rohsalpeter. Man kann die Erde, die die Salpetersieder an Ort und Stelle zurückbringen, nach etwa 7 Jahren wieder auf Salpeter benutzen. Ein Mann macht mit zwei Knaben in guter Jahreszeit etwa 1 Centner wöchentlich, im Werth von 45 Francs (Behrens).

Zu Longpont in Frankreich benutzt man unter ganz ähnlichem Verfahren einen dem Luftwechsel noch hinreichend zugänglichen und immer sehr feuchten Steinbruch. Man schichtet darin Erde und Dünger in je 4 Zoll starken Lagen zu einem Haufen übereinander und bedeckt diesen mit Erde und leitet die Jauche aus den benachbarten Ställen darauf, wodurch die Menge der stickstoffhaltigen Theile noch beträchtlich vermehrt wird. Nach Ablauf des zweiten Jahres ist der Haufen zu einer gleichförmigen Erdmasse verrottet und muss nunmehr nach dem Eingange des Steinbruchs (an die Luft) geschoben werden, wo man ihn zeitweise umsticht, bis er allmählich nach zwei weiteren Jahren zum Auslaugen reif geworden. Man soll dort aus dem Dünger von 25 Stück Kühen, Eseln und Maulthieren 10 bis 12 Ctr. Salpeter erhalten.

Zu Longpont.

In Schweden macht die Lieferung von Salpeter einen Theil der Abgaben aus, der deshalb von den Landleuten selbst auf den Gütern in hölzernen Verschlügen oder kleinen Hütten dargestellt wird, deren Boden mit Lehm oder Brettern gedichtet ist. Man häuft darin ein Gemenge von lockerer Erde, Abgängen aller Art, thierischen und pflanzlichen Ursprungs, mit Kalk, Mergel oder ausgelaugter Asche, welches man von Zeit zu Zeit mit dem Harn der Zugthiere begießt, theils um die Masse feucht zu erhalten, theils um den Salpeter zu vermehren. Während des Sommers schaufelt man den Haufen wöchentlich, im Winter monatlich einmal um und arbeitet dahin, denselben stets so locker wie möglich zu erhalten, was man am besten durch Dazwischenlegen von Reisig oder Einstechen von Löchern erreicht. Auch glaubt man, dass der Salpeter sich besser bei verschlossenen Laden als bei Zutritt des Lichtes bilde. Gewöhnlich sind im Ganzen 2 bis 3 Jahr dazu erforderlich.

In Schweden.

Da wo das zufällige Zusammentreffen der Bedingungen zur Salpeterbildung fehlt, also kein Salpeter sich von selbst bildet, sucht man in eigenen Anlagen, sogenannten „Salpeterplantagen“, diese Bildung künstlich ins Leben zu rufen. Diese Anlagen, die viele Kosten und Arbeit verursachen, sind mit der Eröffnung der reichen indischen Quellen und der Chilisalpetergruben so gut wie verlassen. In Ungarn existiren nur noch die zur Zeit der französischen Kriege angelegten Plantagen des Baron v. Vay bei Debreczin.

Plantagen-salpeter.

Man hat sich zuerst mit der „Muttererde“ zu versorgen, woraus man nachher die Salpeterhaufen errichtet. Entweder sammelt man mit gefaulten stickstoffhaltigen Substanzen geschwängerte Erde, „die Mutter-

Plantagen-
betrieb.

erde“, in den Ställen, Angern, Schlächtereien u. s. f. der Umgebung, oder man errichtet eigene sogenannte Faulhaufen, worin solche Erde zubereitet wird. Alles, was man dazu verwenden kann, ist überhaupt dreierlei: theils sind es Vegetabilien, wie Unkraut (besonders die Solaneen, Euphorbiaceen, Pilze, Schwämme, welche am stickstoffreichsten sind), Erbsen-, Bohnen-, Mais-Stroh, Sonnenblumen etc.; theils feste thierische Abfälle, wie Dünger der Vögel und Vierfüssler, Schlamm aus stehenden Wassern, Strassenkoth, Fleischtheile, Abschnitzel der Gerbereien etc., theils endlich Flüssigkeiten mit stickstoffhaltigen Materien, wie Urin, Jauche, Waschwasser von blutigem Fleisch, von Käse u. s. f. Auf eine Lage von Erde breitet man die krautartigen Stoffe zuerst, darauf die anderen festen Materialien bis einige Fuss hoch und bedeckt das Ganze mit einer zweiten Lage Erde. Die Flüssigkeiten dienen zum Begiessen der Faulhaufen, welche durch und durch feucht, aber nie nass sein müssen. Um das Einsickern zu erleichtern, sticht man von oben Löcher ein, bis gegen die Mitte hin. Nach und nach verlieren die eingemengten Theile Ansehen und Gestalt und verrotten zu einer gleichmässigen Masse, welche man alsdann mit der unterliegenden Erde zusammenmengt. Es ist gewiss, dass während der Fäulniss aus einem solchen Haufen, wo die Basen nur in spärlicher Menge vorhanden sind, ein sehr grosser Theil des Stickstoffs als Ammoniak entweicht und Verlust verursacht.

Die Muttererde muss nun mit Mauerschutt, Mergel, lockerem Kalk, Kalkäsker (den erforderlichen Salzbasen) gleichförmig gemengt und bei fortwährender Feuchterhaltung der Einwirkung der Luft ausgesetzt werden. Aus diesem Grunde und damit die Anlage nicht zuviel Raum einnimmt, pflegt man sie in regelmässigen Haufen aufzuschichten. Entweder giebt man diesen die Form von abgestutzten Pyramiden von etwa 1 bis 2 Meter Dicke und 3 bis 4 Meter Höhe. Oder man errichtet, wie dies früher im Preussischen üblich war, Haufen mit senkrechten Wänden, sogenannten „Mauern“. Bei den letzteren ist die dem Winde zugekehrte Wand einfach und flach, die gegenüberstehende Seite aber bildet Stufen bis herab, um dem Ganzen mehr Festigkeit zu geben. Auf den einzelnen Absätzen sind Rinnen zum Begiessen angebracht, aus welchen das Abgeflossene in einen Behälter zusammenläuft. Weil nach dieser Einrichtung das Begiessen auf der Rückseite, die Verdunstung dagegen vorzugsweise auf der Windseite stattfindet, so muss sich der Salpeter nach und nach dahin ziehen, von wo denn auch von Zeit zu Zeit das Abkratzen stattfindet. Ebenso viel, als vorn reife Erde weggenommen, wird von hinten, also an den Absätzen, an ausgelaugter und Muttererde zugesetzt, dergestalt, dass die Mauer unter Beibehaltung ihrer Gestalt und Dicke allmählich nach hinten zu fort-rückt und zwar immer in gleichem Abstände mit den benachbarten. Auf diese Art kommt man nie in den Fall, die einmal eingeleitete Salpeterbildung durch Abtragen der Haufen stören zu müssen, was darum sehr nachtheilig, weil dieser Process ungleich schwieriger einzuleiten, als im Fortschreiten zu erhalten ist.

Wenn kein Dach dem Haufen Schutz vor dem Regen gewährt, so muss die Natur und Neigung des Bodens möglich machen, das nach dem Regen abgelaufene Wasser in einer Grube zu sammeln. Der Boden ist also am besten eine Thonschicht, auch müssen die Haufen gegen den herrschenden Wind gerichtet und durch ihre Lage vor Versumpfung und Ueberschwemmung gesichert sein. Die Erfahrung lehrt endlich, dass ein Grad von Feuchtigkeit, wie bei der gewöhnlichen Gartenerde, dem Zweck am meisten entspricht. Man lässt zwischen den Haufen Abstände zum Transport der Erde, und alle 15 Fuss etwa einen Durchgang frei. Die Abstutzungsfläche der pyramidalen Haufen macht man gern etwas gewölbt, damit die aufgegossene Jauche, welche man zum Feuchthalten der Erde in besonderen Behältern vorrätig hält, nicht sowohl in der Mitte, als vielmehr in den Schichten der Aussenflächen herabrinnt, wo gerade die Verdunstung am stärksten ist und die Bildung des Salpeters zunächst statthat.

Plantagen-
betrieb.

Dass diese bis zu einem gewissen Punkte fortgeschritten ist, erkennt man an einem weissen, feinen schimmelähnlichen Ueberzuge der Oberfläche, welcher ausgewitterte salpetersaure Salze sind. Wenn der Kubikfuss davon ungefähr 8 Loth Salpeter giebt, so erklärt der Salpetersieder die Erde für reif, ein Zeitpunkt, der in der Regel ein dreijähriges Liegen voraussetzt. Für je 10 Ctr. Salpeter, welche jährlich gewonnen werden sollen, müssen also gegen 300 Kubikmeter Erde in Haufen liegen, wovon jedes Jahr $\frac{1}{3}$ reif wird. Wenn die Reife der Erde nahe ist, so hört man vor allem mit Begiessen von Jauche auf, weil alsdann zur Salpeterbildung der stickstoffhaltigen Theile keine Zeit mehr bleibt und diese folglich die Salpeterlauge ohne Zweck bedeutend verunreinigen würden. Der Haufen trocknet allmählich ab, wodurch, ähnlich wie in den oben-erwähnten Fällen, der Salpeter grösstentheils nach der Oberfläche in die äussere Erdschicht wandert, welche man dann mit einem stumpfen Besen oder einer eisernen Scharre auf 2 bis 3 Zoll Tiefe abkratzt, was man mehrmals im Jahre wiederholt. Die gesammelte Erde kann in der Regel nicht unmittelbar verarbeitet werden, deshalb ist es vortheilhaft, dieselbe unter den Schuppen, wo sie zu Vorrath liegt, häufig umzuschaukeln und mit Wasser (nicht Jauche) anzuspritzen, wodurch der Salpetergehalt noch etwas zunimmt. Die salpeterhaltige Erde des Haufens kommt zum Auslaugen und wird, wenn sie erschöpft ist, wieder zu Haufen verwendet.

Man will die Erfahrung gemacht haben, dass Erde mit einem kleinen Rückhalt von Salpeter die neue Bildung dieses Salzes kräftiger anrege, als ganz „todtgelaupte“ Erde.

Die Plantage des Baron v. Vay umfasst gegen 1000 Pyramiden von $3\frac{3}{4}$ Meter Länge, 1 Meter Breite und 2 Meter Höhe und bestehen aus $\frac{2}{3}$ ausgelaugter Gayerde und $\frac{1}{3}$ Asche. Sie liefern, da sie unbedeckt stehen, jährlich nur 300 Ctr., während man in der Plantage zu Bieske aus etwa 80 Haufen 200 Ctr. gewonnen haben will. Die Haufen werden jährlich drei- bis viermal abgekratzt.

Salpetersiederei.

Wenn man die Gewinnung des Salpeters aus der Faust und im Kleinen aus den da und dort vorgefundenen Materialien gleich an Ort und Stelle vornimmt, geschieht dies immer in einer rohen mit viel Verlust verbundenen Weise. Wo man aber die Salpetergewinnung mehr planmässig betreibt, wie an den meisten Kehrplätzen [z. B. den ungarischen (siehe oben)] und den Salpeterplantagen, pflegt man die Salpetererde in grössere Siedereien zusammenzubringen und mehr fabrikmässig auf Rohsalpeter zu verarbeiten.

Die Arbeiten, welche die planmässige Salpetersiederei ausmachen, bezwecken nacheinander: Die Abscheidung der salpetersauren Salze aus der reifen Erde, ihre Umwandlung in Kalisalpeter, dessen Krystallisation und Reinigung.

Auslaugen
der Erde.

Der Salpetersieder hat vor allem sein Augenmerk darauf zu richten, dass er beim Ausziehen der salpetersauren Salze nicht mehr Wasser unter die Hand bekommt, als eben nothwendig, und dabei möglichst wenig Salze in der Erde zurückbleiben*). In der Regel sind Laugen von 12 bis 15 Proc. siedewürdig.

Bei der Verarbeitung der Salpetererde ist wohl am frühesten die methodische Auslaugung zur Anwendung gekommen, welche gegenwärtig in der Industrie ein wichtiges und vielgebrauchtes Hilfsmittel ist. Sie wurde 1820 von dem Comité consultatif des poudres et salpêtres de France eingeführt und besteht darin, dass die nämliche Menge Wasser so lange nach einander verschiedene Fässer mit Erde passirt, bis sie siedewürdige Lauge geworden, und dieselbe Menge Erde so oft neues Wasser empfängt, bis sie erschöpft, d. h. bis ihr der Gehalt an Salpeter bis auf $\frac{1}{2}$ Proc. und weniger entzogen ist. Bei der Sodafabrikation wird von diesem Verfahren ausführlicher die Rede sein.

Das auszulaugende Material wird in Fässer mit doppeltem, strohbedecktem Boden und Hähnen gebracht, welche in drei Reihen übereinander und durch Rinnen mit in den Boden eingegrabenen Laugebehältern in Verbindung stehen.

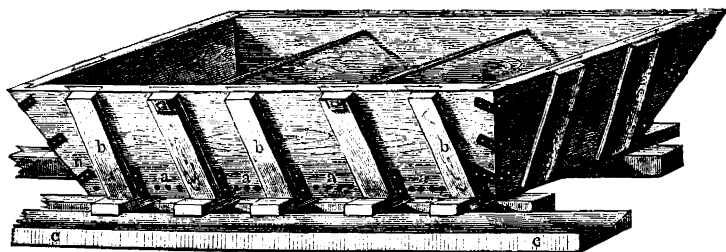
Zu einem Betrieb, der 200 bis 300 Ctr. Salpeter jährlich liefert, gehören etwa 36 Fässer, also je 12 in einer Reihe, so dass die Lauge sogleich in das entsprechende Fass der nächst tieferen Reihe abfließt. Es würde natürlich verfehlt sein, wenn das Wasser oder die Lauge früher abflösse,

*) Man bedient sich dabei gewöhnlich eigener Salpeteraräometer, deren Scala die Reihe der Punkte ist, bis zu welchen die Spindel in künstlichen Lösungen von 1, 2, 3, 4, 5 etc. Proc. Salpeter in Wasser einsinkt. Es wird also jeder Grad 1 Proc. Salpeter anzeigen und zwar bei der Temperatur, bei welcher das Instrument getheilt wurde. Insofern man bei der Arbeit nicht mit reinem salpetersaurem Kali, sondern mit Rohlauge zu thun hat, die noch viel Salze anderer Art enthält, geben solche Senkswagen auch nur ungefähre Werthe zur Vergleichung der Laugen.

als die salpetersauren Salze Zeit gefunden haben, sich vollkommen aufzulösen; deshalb lässt man den Hahn jedesmal 12 Stunden geschlossen. Damit die Erde gleichmässig von dem Wasser durchdrungen wird und sich dieses keine sogenannten „falschen Wege“ wählt, müssen alle groben Theile, Kalkstücke und dergleichen, vorher zerschlagen sein; auch pflegt man die Oberfläche der Erde in den Fässern nicht eben, sondern trichterförmig herzurichten, damit das Wasser seinen Weg mehr durch die Mitte nimmt, als nach dem Rande hin. Es hängt von der Oertlichkeit ab, ob man sich mit einem viermaligen oder dreimaligen Auslaugen begnügt, aber zu jedem Zeitpunkte der Arbeit, immer wird ein Theil der Fässer mit frischer, ein anderer mit einmal, ein dritter mit zweimal ausgelaugter Erde beschickt sein. Man unterscheidet die Laugen von verschiedener Stärke durch die Benennungen Waschwasser, schwache, starke und Siedelauge.

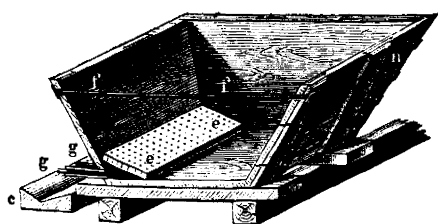
Bei gleichen Vorthellen wie die Fässer, gewähren die Auslaugekasten Fig. 44 die Bequemlichkeit einer grossen Raumersparniss; sie sind aus

Fig. 44.



Eichenholz von der Gestalt eines Mühlrumpfes oder einer Backmulde, oben 5 Meter lang, bei der halben Breite, und 1 Meter tief. An der einen Längsseite (der vorderen in der Abbildung 40, nach welcher hin der Boden eine kleine Neigung hat), ist zwischen den Verstärkungsleisten *b, b*, eine Reihe von Löchern *a, a, a* zur Aufnahme von Röhren oder Hähnen *g* gebohrt, welche die Flüssigkeit in die Rinne *c, c* führen. Um die Erde zurückzuhalten, ist im Innern ein geneigtes siebartig durchlöcherter Brett *e, e*, Fig. 45, angebracht, welches man mit Stroh oder mit Weiden bedeckt.

Fig. 45.



Die eisernen verschraubten Bolzen *f, f* sollen dem Ausbiegen der Längsseiten und die Bänder *n, n* dem Nachlassen der Fugen vorbeugen. Die Geräumigkeit, nämlich ein Inhalt von fast $3\frac{1}{2}$ Cub.-Meter, machen zwei Kasten für den grössten Betrieb hinreichend. Oben angebrachte Rinnen

ergiesen das eingepumpte Wasser an vielen Punkten zu gleicher Zeit über die Erde, bis es 4 Zoll darüber steht; nach etwa 24 Stunden wird das Wasser abgezapft und durch neues ersetzt, so lange bis das ablaufende nur noch 1^o zeigt, alsdann folgt eine frische Beschickung u. s. f. Bei den angegebenen Dimensionen sind, bei einem Gehalt von etwa 20 Kilogrm. im Cub.-Meter Salpetererde, in der Beschickung eines Kastens im Ganzen 128 Kilogrm. salpetersaure Salze, welche mit dem etwas mehr als gleichen Volum Wasser eine Lauge von ungefähr 10 Proc. bilden müssen. Die nachfolgenden schwächeren Laugen verstärkt man auf dem zweiten Kasten bis auf die Siedewürdigkeit. — Die ausgelaugte Erde wird aufs Neue zu den Haufen oder Mauern benutzt, wie schon angedeutet worden.

ohlauge.

Die Siedelauge, in der Kunstsprache auch Rohlauge und Grundwasser genannt, reagirt alkalisch. Sie ist, wie der Verlauf ihrer Entstehung schon von selbst an die Hand giebt, eine Auflösung nicht nur von Salpeter, sondern von allen löslichen Stoffen der Salpetererde überhaupt, deren Stärke mit dem Preise des Brennstoffs in einem richtigen Verhältniss stehen muss. Ausser den salpetersauren Salzen, nämlich salpetersaurem Kali (Natron), Kalk, Bittererde, Ammoniak, hat man darin Chlorkalium, Chlorcalcium, Chlornatrium, Chlormagnesium, kohlensaures Ammoniak und eigenthümliche braunfärbende Stoffe organischen Ursprungs gefunden, welche nicht näher untersucht sind und gewöhnlich unter der nichts bedeutenden Bezeichnung Extractivstoff zusammengefasst werden. In dem zur Trockne verdampften Rückstand einer aus dem Pariser Gypsschutt erhaltenen Rohlauge fand Thénard:

Salpetersaures Kali und Chlorkalium . . .	10
Salpetersauren Kalk und Bittererde . . .	70
Chlornatrium	15
Chlorcalcium und Chlormagnesium . . .	5

100.

Die Gegenwart des kohlensauren Ammoniaks kann nach dem, was man über die Salpeterbildung weiss, nicht befremden; sie erklärt übrigens die sonst so auffallende Abwesenheit aller salpetersauren Thonerde in der Rohlauge, während gerade die Thonerde reichlicher in der Salpetererde vorhanden ist, als jede andere Base. Die Fällung der Bittererde wird bekanntlich durch Ammoniaksalze verhindert, so entsteht kein Niederschlag, nur beim Zusammenbringen concentrirter Lösungen fällt kohlensaurer Kalk unter Bildung von salpetersaurem Ammoniak. Durch Wärme, und dazu genügt eine Temperatur von 20^o bis 25^o C., wird die Umsetzung wieder rückgängig, der grösste Theil des kohlensauren Kalkes löst sich wieder auf unter Entwicklung von kohlensaurem Ammoniak (Kuhlmann). Von dem Extractivstoff rührt die braune Farbe, von dem kohlensauren Ammoniak die alkalische Reaction der Rohlauge her. Man

will mehrfach die Erfahrung gemacht haben, dass sich in der Rohlauge mehr salpetersaures Kali findet, als das in der Muttererde enthaltene Kali hätte geben können, dass sich also gleichsam noch Kali erzeugt hätte. Es mag dieses insofern keine Täuschung sein, als während des dreijährigen Liegens an der Luft eine nachweisbare Menge der kalihaltigen Gesteintheile (Feldspathkörner etc.) durch die Verwitterung aufgeschlossen und dadurch in Stand gesetzt wird, mit dem bereits in diesem Zustande vorhandenen Kali an der Bindung der Salpetersäure Theil zu nehmen.

Es bleibt nun noch übrig, die salpetersauren Salze der Rohlauge vollständig in salpetersaures Kali zu verwandeln, die Rohlauge zu „brechen“. Die dazu dienenden Kalisalze, entweder Potasche, schwefelsaures Kali oder Chlorkalium, heissen der „Bruch“. Es liegt auf der Hand, dass die Menge des hinzuzusetzenden Kalis nicht willkürlich ist; mengt man die auszulaugende Erde mit Holzasche, wie manche thun, so entbehrt man hierbei jeden Anhaltspunkt für das richtige Verhältniss des Aschenzusatzes, oder gewinnt ihn doch nur durch ein umständliches Probeauslaugen. Es ist daher besser, das Brechen erst mit der Rohlauge vorzunehmen, welche zu dem Ende in grossen Behältern mit Decanthirhähnen aufgesammelt und mittelst einer Lösung von Potasche in 2 Thln. Wasser aus einem andern Gefäss zersetzt wird. Vorher untersucht man jedoch im Kleinen durch allmähliches Zugiessen, wie viel Masstheile der Potaschenlösung auf ein Masstheil Rohlauge erforderlich sind, bis kein Niederschlag mehr entsteht und berechnet daraus das Verhältniss auf den ganzen Vorrath. Sobald die Potaschenlösung in jenen Behälter, den sogenannten „Erdfallbottich“, hineingemessen und damit gemengt ist, entsteht ein starker Niederschlag von kohlen-saurem Kalk und Bittererde, welche sich auf den Boden setzen, während nur salpetersaures Kali mit Chlorkalium und Chlornatrium in Lösung bleibt. Die Fällung erstreckt sich begreiflicher Weise ebenso gut auf die Chlorüre als auf die salpetersauren Salze der Erden, auf das vorhandene Chlorcalcium und Chlormagnesium, und bedingt einen Verlust, weil das Chlorkalium viel geringeren Werth besitzt, als die Potasche. Von der Annahme ausgehend, dass das kohlen-saure Kali das Chlorcalcium erst dann zersetze, wenn es alle salpetersauren Erden in kohlen-saure umgesetzt habe, pflegte man in der Salpetersiederei die erforderliche Menge Potasche auf den Gehalt der Rohlauge an salpetersauren Salzen zu bemessen, um denjenigen Antheil Potasche zu ersparen, welchen das Chlorcalcium wegnimmt. Diese Voraussetzung ist aber irrig, denn es werden die Chlormetalle der Erden stets in beträchtlichem Grade gleichzeitig mit den salpetersauren Salzen derselben zersetzt. Als Longchamp zur Lösung eines Gemenges von salpetersaurem Kalk und Chlorcalcium genau soviel reines kohlen-saures Kali zusetzte, als die Berechnung zur Zersetzung des salpetersauren Kalkes verlangt, erhielt er neben salpetersaurem Kali über $\frac{1}{3}$ desselben an Chlorkalium. Aus diesem Grunde erscheint auch die Massregel verfehlt, welche dazu dienen sollte, die Potasche dem schädlichen Einfluss

Brechen
Rohlauge.

hen der
auge.
der Chlorüre der Erdmetalle zu entziehen. Sie bestand darin, dass man das Brechen in zwei Operationen vornahm, das erstemal mit einer zur Umwandlung der salpetersauren Erden unvollständigen Menge Potasche. Nach der Trennung der Lösung vom Bodensatz und der Krystallisation des Salpeters unterwarf man dann die Mutterlauge einem zweiten Brechen, um den Rest der salpetersauren Erden zu zersetzen, was sich dann leichter bemessen liess. Richtiger verfahren diejenigen, welche die Rohlauge von vornherein ganz ausfällten, so lange als noch Potaschenlösung einen Niederschlag hervorbrachte. Selbst ein Ueberschuss von Potasche über diesen Punkt ist noch gerechtfertigt, wenn die Laugen salpetersaures Ammoniak enthalten, um auch dieses in Kalisalpeter zu verwandeln. Selbstverständlich sind die Preise der verschiedenen Salze dabei in Betracht zu ziehen.

Die Lauge vor dem Brechen, wie zuweilen geschieht, auf 15 bis 20 Proc. zu concentriren, ist ebenfalls unzweckmässig, weil dadurch ein mehrmaliges Umzapfen nöthig wird und zuviel Salpeter in dem Bodensatz verbleibt, den man nur durch mühsames Auswaschen wieder gewinnen kann.

Anstatt der Potasche hat man auch wohl schwefelsaures Kali zum Brechen angewendet, aber in diesem Fall ist es rathsam, die Lauge vorher auf einen gewissen Grad zu concentriren. Es entsteht alsdann schwefelsaurer Kalk, der zwar bis auf eine geringe Menge zu Boden fällt, aber auch die leicht lösliche schwefelsaure Bittererde, welche in der Flüssigkeit bleibt. Um diese zu beseitigen, genügt es, einen kleinen Ueberschuss an Kalkmilch hinzuzufügen, wodurch Bittererde und aufs Neue schwefelsaurer Kalk niederfällt ($\text{MgO}, \text{SO}_3 + \text{CaO} = \text{CaO}, \text{SO}_3 + \text{MgO}$). Die klare Lauge enthält alsdann Salpeter, Chlornatrium und Chlorkalium, nebst etwas schwefelsaurem Kalk, aber weniger färbende Theile, die zum grossen Theil mit dem gefällten Kalk niedergerissen werden.

Auch das Chlorkalium, welches in dem weiteren Verlauf des Salpetersiedens in so grosser Menge nebenbei erhalten wird, lässt sich zum Brechen der Rohlauge benutzen. Nach Longchamp soll man zuerst mit Glaubersalz (schwefelsaurem Natron) fällen, wodurch alle Salpetersäure der Rohlauge an das Natron tritt und schwefelsaurer Kalk niederfällt. Scheidet man alsdann die Bittererde mit Kalkmilch aus, so erhält man durch Zusatz des Chlorkaliums Kalisalpeter und Chlornatrium.

Wie man auch zu Werke gegangen sein mag, so muss die Lauge nach dem Brechen so lange in Ruhe stehen, bis sich der Niederschlag zu Boden gesetzt hat, damit man das Klare zum Sieden abziehen kann.

Das Versieden bezweckt, neben dem Abdampfen der Lauge auf den Krystallisationspunkt, noch ganz besonders die Abscheidung eines Theils der Verunreinigungen. Um das dabei stattfindende Verfahren verstehen zu können, muss man die verschiedene Auflöslichkeit der in der Lauge befindlichen Salze in Betracht ziehen.

1 Gew.-Thl. Salpeter bedarf			1 Gew.-Thl. Salpeter bedarf			Versieden der Roh- lauge.
bei	Gew.-Theile Wasser	nach	bei	Gew.-Theile Wasser	nach	
0 ^o C.	7,5 *)	Bunsen	18 ^o C.	3,4	Karsten	
3,2 ^o "	6,21	und	18 ^o "	3,62	Longchamp	
10 ^o "	3,9	Kirchhof	45 ^o "	1,34	Gay-Lussac	
16 ^o "	4,0	Riffault	97 ^o "	0,424		
18 ^o "	3,45	Gay-Lussac	100 ^o "	0,25		

*) Nach Gay-Lussac 13,32 Gew.-Thle.

Dagegen bedarf 1 Gew.-Thl. Chlorkalium bei

0^o C. 3,4 Gew.-Thle. Wasser (Gay-Lussac)

11,8^o " 2,8 " " (Kopp)

15,0^o " 2,8 " " (Michel und Krafft)

15,6^o " 2,8 " " (Kopp)

17,5^o " 3,0 " " (Kopp)

100,0^o " 1,7 " " (Gay-Lussac);

endlich 1 Gew.-Thl. Chlornatrium bei 12^o C. 2,8 und bei 100^o C. 2,5 Gew.-Thle. Wasser (Fehling). — Durch die Gegenwart von Chlornatrium wird die Löslichkeit des salpetersauren Kalis noch erheblich vermehrt. Denn 78,37 Gew.-Thle. Wasser von 18^o C.

mit Gew.-Thln. Chlorkalium	0	5	10	15	20	25	26,85
lösen Gew.-Thle. Salpeter	21,63	22,37	22,90	23,29	23,46	24,21	24,85
specif. Gewicht der Lösung	1,1510	1,1871	1,2212	1,2523	1,2832	1,3096	1,3290

(Longchamp). Gesättigte Chlornatriumlösung nimmt bei 19^o C. $\frac{1}{7}$ mehr salpetersaures Kali auf, als Wasser (Karsten). Es beruht diese Erscheinung wahrscheinlich auf einer gegenseitigen Zersetzung der beiden Salze.

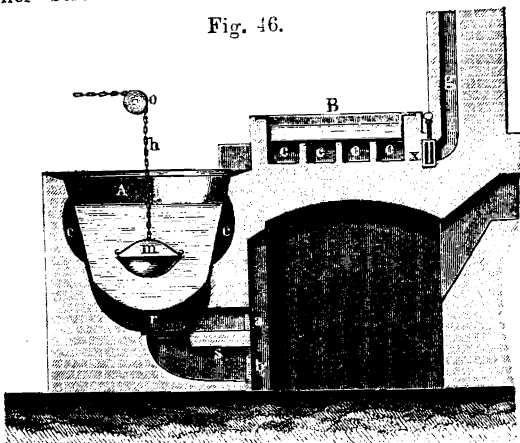
Es wächst also die Löslichkeit des Salpeters mit der Temperatur in viel höherem Grade, als die der Chlormetalle; auch wird das Weggehen von Wasser während des Siedens, bis zu einem gewissen Punkte, keine Ausscheidung von Salpeter zur Folge haben, weil dieser Verlust durch die auf 100^o gestiegene Temperatur wieder ausgeglichen wird. Eben dieser Zuwachs an Temperatur hat aber nur einen kleinen Einfluss auf die Löslichkeit der Chlormetalle, so dass diese schon durch die Abdampfung zum grösseren Theil gezwungen sind, herauszukrystallisiren.

In der gebrochenen Lauge finden sich Chlormetalle, Ammoniaksalze, durch die vorhandene Kohlensäure als doppeltkohlensaure Salze gelöster Kalk und Bittererde und die färbenden Stoffe.

Beim Versieden lässt man, ganz wie beim Stören des Kochsalzes S. 69, ununterbrochen frische Lauge nachfliessen, bis der Inhalt des Kes-

sels den richtigen Concentrationsgrad hat. Damit nun die Temperatur nicht jedesmal sinkt, wärmt man die vorrätthige Lauge mit demselben Feuer in einer besonderen Pfanne vor. Die nähere Einrichtung des

Fig. 46.



Kessels geht aus Fig. 46 hervor: *a* ist die Heizthür, *r* der Rost, *b* die Feuerthür, *s* der Aschenfall. Das Feuer trifft vom Roste aus zuerst den Boden des kupfernen Kessels *A* und geht von da zwischen zwei eingemauerten Zungen in die Züge *c, c, c, c*. Diese heizen zuerst, horizontal im Ringe herumlaufend, den Kesselbauch, steigen dann aufwärts unter den Boden der Vorwärmepfanne *B*, laufen daselbst einigemal hin und wieder, um dann in die Esse *g* zu münden, welche zur Leitung des Feuers mit dem Register *x* versehen ist.

Mit dem Eintritt und während der ganzen Dauer des Siedens wirft die Flüssigkeit einen starken schmutzigen Schaum auf die Oberfläche, den man von Zeit zu Zeit abnimmt und — um die anhängende Lauge nicht zu verlieren — in die Auslaugefässer schöpft. Es rührt diese Unreinigkeit von den aufgelösten organischen Materien her, welche allmählich gerinnen und unlöslich werden, zum Theil durch die Hitze, zum Theil bewirkt durch die Berührung mit der Luft, woher sich denn erklärt, dass man von Erde, welche lange gelegen hat und gegen Ende nicht mehr mit Jauche begossen wurde, eine weniger gefärbte Lauge erhält. — Eine zweite Erscheinung zu Anfang des Siedens ist die Ausscheidung von einem Theile der kohlensauren Erden, die als doppelt kohlensaure Salze gelöst waren, indem die überschüssige Kohlensäure entweicht. Beinahe gleichzeitig, nämlich wenn die Verdampfung etwas vorgeschritten ist, beginnt auch der schwerlösliche schwefelsaure Kalk sich als ein krystallinisches Pulver auszusondern. Wie man sieht, sind die eintretenden Erscheinungen fast ganz dieselben, wie beim Versieden der Salzsoolen; auch ist der entstehende Absatz, wie dort, geneigt auf dem Boden festzubrennen. Um dies zu verhindern, lässt man an einigen Orten das Feuer nicht gegen

den Boden, sondern nur auf die Seitenwände des Kessels wirken. Ausserdem und jederzeit bedient man sich eines eigenthümlichen Handgriffes. Zur Zeit nämlich, wo die Erden anfangen niederzufallen, lässt man mittelst der Kette *h* und der Rolle *o* einen kleinen Kessel, oder besser ein flaches Gefäss *m*, bis nahe auf den Boden des Siedekessels herab. Während nun die Masse der Lauge im Kochen und in lebhafter Bewegung ist, herrscht innerhalb des Gefässes *m* verhältnissmässig Ruhe, so dass die schwebenden Theile, welche ausserhalb unaufhörlich aufgerührt werden, sich darin ansammeln können, ohne wieder herausgeworfen zu werden. Nur muss man das Gefäss *m* von Zeit zu Zeit aufziehen und entleeren. Den Schlamm lässt man in einem über dem Kessel befindlichen Kasten abtropfen, damit die Lauge zurückfliesst.

Versieden
der Roh-
lauge.

In einer späteren Epoche, wenn die Concentration weiter fortgeschritten, sieht man, wie die Chlorüre der Alkalimetalle (entweder Kochsalz oder Chlorkalium oder beides, je nachdem beim Brechen verfahren worden) an der Oberfläche in Würfeln herauskrystallisiren und zu Boden fallen. Es ist vorthellhaft, in diesem Zeitpunkte das Feuer zu mässigen, damit grössere Krystallkörner entstehen, welche sich leichter absetzen und beim Herausnehmen weniger Lauge zurückhalten. Man kann sich dazu des nämlichen Gefässes *m* Fig. 46 bedienen, oder auch die Krystalle von Zeit zu Zeit mit einer Schaufel herausziehen. Wenn die Lauge die Gahre erlangt hat, was man daran erkennt, dass ein Tropfen auf ein kaltes Blech oder einen Teller gebracht bald erstarrt, so ist zwar ein Theil der Chlorüre herauskrystallisirt, aber ein ebenso grosser Theil davon in der Lauge gelöst geblieben. Diese zeigt nun 48° bis 50° am Salpeteraräometer und bleibt 15 bis 18 Stunden in Ruhe stehen, damit sie sich durch Absetzen vollständig klären kann, worauf man sie in kupferne Becken, die Krystallisirgefässe, abgiesst. Darin schiesst, wenn die Temperatur auf ungefähr 50° gesunken ist, der Salpeter in kleinen gelben, Chlornatrium, Chlorkalium und färbende organische Stoffe haltigen Krystallen an („Rohsalpeter“). Die Mutterlauge häufen sich zuletzt in beträchtlicher Menge an und sind schwierig und umständlich zu verarbeiten. Man pflegte sie daher, wo dies anging, auf die zur Salpeterbildung dienenden Haufen zurückzugeben. — Nach Longchamp soll man sie vorthellhaft mittelst schwefelsauren Kalis zu Gute machen können. Der Kalk wird dadurch grösstentheils als schwefelsaurer ausgefällt, während ein Theil mit dem Chlornatrium (Chlorkalium) und dem noch vorhandenen Salpeter in Lösung bleibt, woraus sich letzterer nun leicht auskrystallisiren lässt. — Auch die beim Versieden herauskrystallisirten Chlorüre des Kaliums und Natriums enthalten noch merklich Salpeter, den man durch Waschen der in einen Korb eingetauchten Salzmasse in wenig siedendem Wasser zu gewinnen sucht.

Rohsalpeter.

Seit der Einführung des Chilisalpeters hat man nicht selten diesen zur Verarbeitung der Nebenproducte der gewöhnlichen Salpetersiederei herbeigezogen. Entweder setzt man den Laugen, wenn diese Chlorkalium

enthalten, etwas Chilisalpeter zu, wie z. B. die Schweizer Salpetersieder thun; es entsteht dann Kalisalpeter und Chlornatrium. Oder man verwendet das als Nebenproduct gewonnene Chlorkalium bei der folgenden Art der Salpetergewinnung.

Gewinnung des Salpeters aus Chilisalpeter.

Allgemeines.

Die einheimischen Salpeterquellen sind allmählich durch den indischen Salpeter in den Hintergrund gedrängt worden. Die europäischen Pulverfabriken, die ihren Bedarf geraume Zeit vorwiegend oder ausschliesslich aus letzterem Material schöpften, konnten sich lange nicht entschliessen davon abzugehen, nachdem die billige und reichliche Einfuhr von Chilisalpeter bereits auf einen neuen und zweckmässigen Weg der Erzeugung von Kalisalpeter geführt hatte. Dieser Weg besteht in der Umsetzung des Chilisalpeters durch Kalisalze, wobei salpetersaures Kali und je nach der Wahl jener Hilfsmittel, die von Marktpreisen abhängt, auch sehr werthbare Nebenproducte entstehen. Es war im Anfang der fünfziger Jahre, um die Zeit des Krimkrieges, als der neue Industriezweig in Deutschland heimisch wurde und sich von Stettin aus verbreitete. Schon im Jahre 1862 bestanden acht verschiedene Anstalten, die zusammen 75000 Ctr. Kalisalpeter erzeugten und demselben durch grosse Reinheit des Productes Eingang in die Pulverfabriken verschafften. Wenn man demnach dahin gelangt ist, die mit der Umwandlung des Chilisalpeters verknüpften Schwierigkeiten zu bewältigen, Schwierigkeiten, die viel grösser sind, als man auf den ersten Blick erwarten sollte, so scheint doch das Verfahren bis jetzt nicht öffentlich bekannt gegeben, wenigstens die veröffentlichten Methoden ein so günstiges Resultat nicht eben zu verbürgen. Sie sind mehr Vorschläge als durch Erfahrung im Grossen festgestellte Verfahrungsweisen. Es mag daher genügen, sie in gedrängter Uebersicht wiederzugeben.

Die bis jetzt angewendeten Kalisalze sind: Potasche, Aetzkali und Chlorkalium. Zur vollständigen Zersetzung nach der Rechnung brauchen:

100 salpetersaures Natron	81,4 kohlsaures Kali
100 " " " " "	87,9 Chlorkalium
und geben	119,0 salpetersaures Kali
100 Chilisalpeter zu 94 Proc. salpetersauren Natrons geben	111,9 " "
100 Chilisalpeter zu 96 Proc. salpetersauren Natrons geben	114,2 " "

Bei der Umwandlung des Chilisalpeters mit Potasche liegt eine wesentliche Schwierigkeit darin, dass das salpetersaure Natron und das kohlsaurer Kali, auch in dem richtigen Verhältnisse angewendet, einander nie vollständig zersetzen.

Nach Wöllner bereitet man zuvörderst Auflösungen der beiden Rohstoffe für sich: der Potasche in einem Kasten von Eisenblech, woraus sie nach der Klärung mit 42° B. in einen grossen Vorrathbehälter abgelassen wird; des Chilisalpeters, indem man auf eine grössere Masse, etwa 100 Ctr., in einem Bottich mit durchbrochenem Boden beständig einen Strahl von Wasser fliessen lässt und von Zeit zu Zeit zur Ergänzung des gelösten Chilisalpeters nachträgt. Die Lösung von ebenfalls 42° B. sammelt sich in einen darunter stehenden zweiten Vorrathbehälter. Von beiden Laugen pumpt man nun in eine grosse eisenblecherne Pfanne in dem den Aequivalenten entsprechenden Raumverhältniss und dampft auf 40° bis 50° B. ab. Während dessen setzen sich die Salze um, Kalisalpeter und kohlen-saures Natron bilden sich, letzteres scheidet sich als einfach gewässertes ab. In dem Masse als es sich niederschlägt wird es, um sein Festbacken am Boden zu verhüten, am kälteren Ende der Pfanne zusammengekrückt und von da in einen mit Deckel geschlossenen Kasten mit durchbrochenem Boden, ein Art Filter, geschaufelt. Nachdem die Lauge soweit thunlich abgetropft ist, soll man das kohlen-saure Natron von der noch anhängenden Salpeterlauge vollends dadurch befreien, dass man von oben unter den Deckel einen Dampfstrom in den Kasten leitet. Nach kurzer Zeit wäscht dieser, indem er sich verdichtet, die oberste Schicht aus und bildet damit weiterhin eine Lösung von salpeterfreiem kohlen-saurem Natron, welche die Salpeterlösung nach unten verdrängt. Dies geschieht um so mehr, als die siedendheisse verdrängende Lösung eine Dichte von nur 35° B., ebensolche Salpeterlösung eine Dichte von 48° B. besitzt. Die Dichte der verdrängten Lösung, welche unten abläuft, nimmt nach einiger Zeit ab; wenn sie auf 35° B. gesunken ist, so kann man sicher sein, dass aller Salpeter aus dem kohlen-sauren Natron ausgewaschen ist. Es wird als Soda verarbeitet und in den Handel gebracht.

Mittelst Potasche: nach Wöllner.

Die Laugen kommen nach Abscheidung der Soda in Krystallisirgefässe, wo der Salpeter anschiesst. Die Mutterlaugen soll man bei der nächsten Operation wieder zusetzen. — Es kann bei diesem Verfahren jedoch nicht ausbleiben, dass die Mutterlaugen neben den neugebildeten auch noch unzersetzte Salze, namentlich salpetersaures Natron enthalten und zuletzt nicht mehr so einfach zu verwenden sind. Verwicklung in der Arbeit und geringe Ausbeute sind die nothwendigen Folgen.

In Russland löst man den Chilisalpeter mit etwas mehr gereinigter Potasche als die Rechnung verlangt, in so viel Wasser auf, dass nach der Umsetzung bei 62° C. noch alles gelöst bleibt. Die nach dem Absitzen des kohlen-sauren Kalks und der kohlen-sauren Bittererde klar abgezogene Lösung kommt nun mit jener Temperatur auf die Krystallisirgefässe, woselbst nacheinander anfangs der grösste Theil des Salpeters, dann aber auch Soda herauskrystallisirt. Sobald die Krystalle der letzteren sich zu zeigen beginnen, zapft man die Lauge in ein anderes Gefäss, um diese beiden Anschüsse getrennt zu erhalten. Der angeschossene Kalisalpeter fällt sodahaltig, die Soda salpeterhaltig. Sie können nur durch mühsames

In Russland.

Mittelst Potasche.

und schleppendes Umkrystallisiren gereinigt werden, wobei wenigstens die Soda in der Regel nicht frei von Salpeter wird. Die Mutterlaugen von beiden Seiten werden getrennt behandelt und geben Salze, in denen bald die Soda, bald der Salpeter überwiegt; sie werden beim Umkrystallisiren der zuerst erhaltenen Anschüsse gleicher Art mit aufgelöst (Gentele). — Auch diese Methode dürfte schwerlich befriedigende Resultate geben.

Nach Gentele.

Das von Gentele empfohlene Verfahren unterscheidet sich darin, dass man die im erforderlichen Verhältniss abgewogenen Mengen (etwa gleiche Theile) von Potasche und von Chilisalpeter jedes für sich kochend auflöst und zwar in so wenig Wasser, dass die siedendheissen Lösungen beim Zusammenbringen sogleich eine reichliche Ausscheidung von einfach gewässertem kohlen saurem Natron in kleinen Krystallen fallen lassen. Man schöpft diese Salzmasse zum Abtropfen aus, dampft die Lauge noch etwas weiter ein, wobei sie noch mehr kohlen saures Natron fallen lässt, welches dem vorigen zugefügt wird und schreitet dann zum Klären von den gefällten kohlen sauren Erden und den im Chilisalpeter enthaltenen unlöslichen Theilen. Zu dem Ende ist es nöthig, die Lauge im Kessel mit reinem Wasser zu verdünnen; durch Auflösen von etwas Leim in letzterem entsteht mit den färbenden organischen Substanzen ein Niederschlag, der die gefällten Erden einhüllt und ihre Abscheidung sehr befördert. — Die klare Lauge lässt man entweder ruhig krystallisiren, wo sie in grossen Krystallen anschiesst, oder man beschleunigt die Abkühlung durch Umrühren, wo sie wie beim Raffiniren (s. unten) den Salpeter in Form von Krystallmehl fallen lässt.

Das erhaltene kohlen saure Natron reinigt man in der Art, dass man eine Anzahl von Portionen hintereinander in einem Kessel mit demselben mässigen Zusatz von Wasser behandelt. Dieses bildet mit der ersten Portion eine gesättigte Lösung von kohlen saurem Natron, welches aus den folgenden Portionen nur noch den Salpeter, aber kein Natron mehr aufnimmt.

Die Zersetzung des Chilisalpeters mit Potasche hat den Vortheil, dass sie in der Soda ein sehr gut verwerthbares Nebenproduct *) liefert. Dieser Vortheil wird aber bei den beschriebenen Methoden durch mancherlei ungünstige Umstände sehr geschmälert. Zunächst dadurch, dass die Zersetzung immer unvollständig erfolgt, die Producte unvollkommen auskrystallisiren, dann aber auch dadurch, dass der Unreinheit der Materialien nicht gehörig Rechnung getragen ist. Die Potasche enthält neben dem kohlen sauren Kali zuweilen kohlen saures Natron, immer viel schwefelsaures Kali, Chlorkalium, kieselsaures Kali und verschiedene andere Salze. Auch die gereinigte Potasche ist von diesen Beimengungen nicht gänzlich frei. Der Chilisalpeter enthält schwefelsaures Kali und Chlornatrium. Es kann daher nicht fehlen, dass diese Beimengungen sowie

*) In Köln gewinnt man als solches 90procentige Soda (Grüneberg), aber wohl nach einem besseren nicht bekannten Verfahren.

die der Zersetzung entgehenden wesentlichen Salze, Unreinheit der Producte, noch mehr der Mutterlaugen und damit schleppende und beschwerliche Arbeiten bei mangelhafter und unsicherer Ausbeute im Gefolge hat.

Mit der Anwendung der Potasche aus Rübenzuckermelasse statt der gewöhnlichen steigen die Schwierigkeiten noch bedeutend. Die Salzmasse, welche man durch Verkohlen der bei der Destillation der Melasse gewonnenen Schlempe und Auslaugen gewinnt, enthält nämlich nur etwa 30 Proc. kohlensaures Kali, dagegen aber sehr hohe Beträge von kohlensaurem Natron, Chlorkalium, schwefelsaurem Kali, dann etwas Cyaneisenkalium und Schwefelcyanmetalle. Zur Zeit als ihre fabrikmässige Gewinnung im Schwunge war, glaubte man dieses für die meisten Anwendungen ungünstig zusammengesetzte und deshalb schwerer abzusetzende Product am besten zur Verarbeitung des Chilisalpeters verwerthen zu können. Man erhielt aber einerseits statt hochgrädiger gut verkäuflicher Soda nur solche von etwa 50 Proc. und Mutterlaugen der gemischtesten Art. Schwarz fand in einer solchen neben salpetersaurem Kali kohlensaures Natron, Chlornatrium, schwefelsaures Kali, viel Schwefelcyannatrium nebst geringen Mengen von salpetrigsauren Salzen, Jod- und Bromverbindungen. Aus diesen Mutterlaugen krystallisirt zuweilen ein Doppelsalz aus kohlensaurem Kali mit kohlensaurem Natron von der Zusammensetzung $= \text{KO}, \text{NaO}, 2\text{CO}_2, 12\text{HO}$ (Fehling).

Aus Rüben-
Potasche.

Von dem Gedanken ausgehend, dass eine hohe Ausbeute und reines Product um so eher zu erzielen sei, je mehr das salpetersaure Kali und die durch die Umsetzung entstehenden Salze in der Löslichkeit verschieden sind, versuchten Einige die Verarbeitung des Chilisalpeters mit Aetzkali. Dabei hatte man als Nebenproduct zur Seifensiederei verwertbares Aetznatron im Auge. — Dampft man mit Aetzkalilauge in passendem Verhältniss mit Lösung von Chilisalpeter auf etwa 30° B. ab, so krystallisirt zwar der meiste Salpeter aus, aber ein gewisser Antheil bleibt in der Natronlauge, ist daraus nicht mehr mit Vortheil abzuschcheiden und verunreinigt die Seife, aus der er auswittert. Dampft man bis 50° B. ab, so ist die Ausscheidung zwar ziemlich vollständig, aber es ist dann schwierig, die gusseisernen Gefässe dicht zu erhalten bei so starker Aetzlauge (Gentele). — Nach Schnitzer soll man wie oben mit Potasche zersetzen und dann das entstandene kohlensaure Natron gleich durch Kalk ätzend machen. — Wo man Chilisalpeter mit amerikanischer Potasche zersetzt, die zum grossen Theil in ätzendem Zustand in den Handel kommt, liegt ein gemischtes Verfahren vor.

Mit Aetz-
kali.

Das zuerst von Longchamp empfohlene Chlorkalium ist früher aus der Unterlauge der Seifensieder gewonnen worden; seit diese Quelle erloschen ist, vorzugsweise noch aus den Mutterlaugen der Meersalinen, aus dem Kelp, auch bei der Bereitung des rothen Blutlaugensalzes. Schon damals fand es in der Salpeterfabrikation im Grossen Anwendung, aber seit es sehr billig und in grossen Massen in den Stassfurter Werken (S. 35) bergmännisch gewonnen wird, dürfte ihm die Zukunft jener Fa-

Mit Chlor-
kalium.

Mit Chlor-
kalium.

brikation allein angehören, um so mehr, als die Umsetzung vollständig ist und die Producte — salpetersaures Kali und Chlornatrium — die günstigsten Löslichkeitsverhältnisse zu ihrer Trennung bieten. Das Chlorkalium enthält immer Chlornatrium in Mengen, die nicht unberücksichtigt bleiben können. Man hat daher in den Rohmaterialien den wahren Gehalt an salpetersaurem Natron und an Chlorkalium zu ermitteln und darnach die abzuwägenden Mengen zu berechnen. Nach Anthon löst man zuvörderst den Chilisalpeter in seinem gleichen Gewicht oder etwas mehr Wasser auf und trägt das erforderlichen Falles zuvor zerkleinerte Chlorkalium ein. Nach kurzer Zeit ist auch dieses aufgelöst und die Umsetzung geschehen. Die vorhandene Wassermenge reicht jedoch nicht zu, um alles gebildete Chlornatrium, welches in der Siedhitze nicht viel löslicher ist, in Lösung zu erhalten; es scheidet sich daher gleich von vornherein ein grosser Theil in Krystallen aus, ein weiterer Theil während des Verdampfens, welches bis zu 40° oder 42° B. fortgesetzt wird. Durch Einhängen von Schalen in die siedende Flüssigkeit sammelt man das Chlornatrium (wie beim Versieden der Salpeterrohlaugen, S. 145) und entfernt es aus dem Kessel. Auch sucht man von Zeit zu Zeit das Chlornatrium vom Boden loszustossen, wenn es dort festzubacken droht. Hat die Lauge die angegebene Dichte erreicht, so lässt man sie sich im bedeckten Kessel klären und lässt sie dann in Krystallisirgefässe ab. Da durch Erkalten kein Chlornatrium auskrystallisirt, so schiesst nur Salpeter an. Nachdem dieser herausgenommen und die anhängende Lauge abgetropft ist, enthält er etwa noch 1 Proc. Chlornatrium; durch Uebergiessen mit soviel kaltem Wasser, als zwischen den Krystallen Raum findet, und Stehenlassen über Nacht bildet sich eine Salpeterlösung, die $\frac{3}{4}$ des Chlornatriumgehaltes aufnimmt. Die so vorläufig gereinigten Salpeterkrystalle enthalten nun noch etwa $\frac{1}{4}$ Proc. und werden dann in der weiter unten zu beschreibenden Weise, wenn es erforderlich, raffinirt.

Das ausgefischte Chlornatrium bringt man zu grösseren Mengen in Bottiche mit durchbrochenem Boden auf Leinwand und giesst von oben kalte Chlornatriumlösung (von der vorigen Operation) auf. Wenn die unten abtropfende Flüssigkeit kalt kommt und nicht mehr als 25° B. zeigt, so ist alle anhängende Salpeterlösung verdrängt. Sie läuft in den Kessel zurück. Soda oder ein sonst gut verwerthbares Nebenproduct wird dabei natürlich nicht erhalten, sondern nur Chlornatrium. Dieses letztere kann Schwierigkeiten bieten, wo das Kochsalz Monopol ist und das erhaltene Chlornatrium besteuert wird, wie in Frankreich.

Bolley empfahl, den Chilisalpeter mit Chlorbaryum zu zersetzen, welches heutzutage fabrikmässig zu wohlfeilen Preisen gewonnen wird. Es entsteht Chlornatrium und salpetersaurer Baryt, der dann mit schwefelsaurem Kali oder Potasche in salpetersaures Kali verwandelt wird, während schwefelsaures Baryt (als sogenannter blanc fixe zu Anstrichfarbe verkäuflich) oder kohlensaurer Baryt entsteht. Die Herbeiziehung der Barytsalze, die an sich ein Umweg und eine Verwickelung ist, soll

eine vollständigere Ausscheidung des salpetersauren Kalis bezwecken; doch bleiben auch hier bis zu 11 Proc. in den Mutterlaugen.

Raffiniren des Salpeters.

Der Salpeter, so wie er auf den beschriebenen Wegen aus Salpeter-Allgemeines. erde oder Chilisalpeter in Krystallen gewonnen wird, ist mit mehr oder weniger fremden Stoffen behaftet, die seiner Anwendung Nachtheil bringen. Sie hängen den Krystallen theils äusserlich an, theils rühren sie von Mutterlauge in den Zwischenräumen des Gefüges her, von denen namentlich grössere Krystalle nie frei sind. Diese Beimengungen betragen selten unter 8 bis 10 Proc., mitunter aber bis 20 Proc., und bestehen neben viel Wasser aus Resten der färbenden organischen Substanz, aus den Chlorüren des Kaliums und Natriums, sowie aus den kohlen-sauren Salzen dieser Metalle. Sie sind ganz besonders für die Verwendung des Salpeters zu Schiesspulver schädlich, insofern sie von vornherein die richtige Mischung erschweren, dann weil sie theilweise Feuchtigkeit anziehen, endlich weil die Chlorverbindungen beim Abbrennen des Pulvers das Metall der Feuerwaffe angreifen. Dem Bedürfniss einer zweckmässigen Reinigung des Salpeters von jenen Beimengungen ist zuerst durch das von Beaumé und Lavoisier angegebene Raffinirverfahren abgeholfen worden, welches sich durch Erfolg, Wohlfeilheit und bequeme Ausführbarkeit dermassen empfiehlt, dass es noch jetzt bis auf wenige Abänderungen das übliche ist. Es gründet sich einerseits auf die Eigenschaft der färbenden organischen Substanz, mit thierischem Leim eine unlösliche Verbindung zu bilden, ähnlich wie die Gerbstoffe; andererseits aber auf eine sinnreiche Benutzung der verschiedenen Löslichkeit der Chlorüre und des salpetersauren Kalis. Die Löslichkeit des letzteren nimmt nämlich mit steigender Temperatur (vergl. S. 143) sehr rasch zu (100 Thle. Wasser lösen bei 0° C. 13,3, bei 100° C. 400 Thle. Salpeter auf), die Löslichkeit des Chlorkaliums sehr wenig zu, während die des Chlornatriums sogut wie unverändert bleibt. Nun lösen sich in (S. 143) 100 Gew.-Thln. Wasser bei 15° C. 35 Gew.-Thle., bei 100° C. 57 Gew.-Thle. Chlorkalium, Chlornatrium aber bei allen Temperaturen zwischen 36 und 40 Gew.-Thln. auf. Ferner ist daran zu erinnern, dass sich die Löslichkeit des Salpeters durch die Gegenwart von Chlornatrium erhöht. Durch rasche Abkühlung lässt heiss gesättigte Lösung den Salpeter in Gestalt eines Krystallmehles fallen. Von diesem Kunstgriff macht man beim Raffiniren Gebrauch, weil die so entstehenden sehr kleinen Krystalle keine Höhlungen enthalten, in denen Mutterlauge eingeschlossen bleibt.

Die ältere nun verlassene Reinigung des Salpeters durch einfaches Umkrystallisiren giebt, selbst nach dreimaliger Wiederholung, kein reines Product. Die schönsten auf diesem Wege erzielten Anschüsse enthalten noch 0,001 fremde Salze, während die meisten Kriegsverwaltungen

keinen Salpeter mit mehr als höchstens $\frac{1}{3000}$ Chlortüren zulassen. Mit dem Verfahren von Beaumé und Lavoisier kann man sie, wenn man will, bis zu $\frac{1}{18000}$ oder fast zum Verschwinden wegschaffen.

Während man sonst damit begann, den zu raffinirenden Salpeter aufzulösen, hat man es jetzt allgemein zweckentsprechend gefunden, wie längst Longchamp empfohlen, denselben zuvor mit einer gesättigten Lösung von Salpeter zu waschen, wie solche ohnehin im Verlauf des Verfahrens gewonnen wird. Sie löst keinen Salpeter mehr auf, aber die fremden Salze sehr leicht; ein grosser Theil davon wird sogleich von vornherein beseitigt und dadurch das weitere Verfahren erleichtert.

Es folgt nun das Auflösen der gehörigen Menge gewaschenen oder ungewaschenen Rohsalpeters in einem geräumigen kupfernen Kessel. In

Fig. 47.

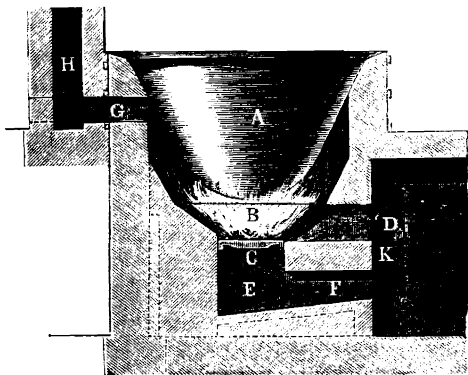
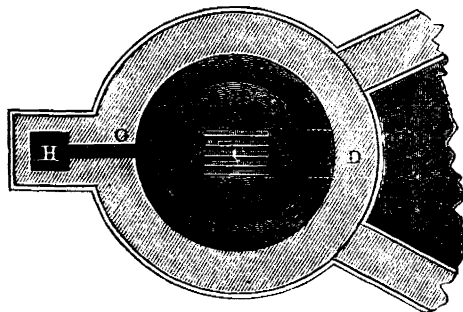


Fig. 48.



der Pulverfabrik zu Wetteren in Belgien hat man die einfache Einrichtung Fig. 47 sehr zweckmässig befunden. Der Kessel A, 2,6 Meter weit und 1,7 Meter tief, ist in einem Abstand von 0,5 Meter über dem Roste C der Feuerung F eingemauert. Wenn die Thür D zum Einbringen des Brennstoffs geschlossen und die Zugöffnung der Thür des Aschenfalls F soweit geöffnet ist, wie es der gehörigen Regulirung des Feuers entspricht, so steigt die Flamme mit sehr mässiger Geschwindigkeit in senkrechter Richtung auf, während sie Boden und Bauch des Kessels gleichmässig umgiebt. Erst oben gegen den Rand des Kessels hin wird die Flamme seitwärts durch den Fuchs G nach dem Kamin H abgeführt. Zur Entwicklung der stetig und ruhig aufsteigenden

Waschen
des Rohsal-
peters.

Auflösen.

dratmeter Fläche. Von dieser Fläche kommt $\frac{1}{3}$ auf die Rostzwischenräume und von der Gesamtoberfläche der freien Rostzwischenräume wieder $\frac{1}{4}$ auf den Querschnitt des Fuchses *G*. Der Querschnitt des Kamins beträgt 0,35 bei 0,40 Meter also 0,14 Quadratmeter. Bei dem Durchströmen der Speisungsluft durch *E* erwärmt sie sich an dem umgebenden Mauerwerk *K* und durch die Strahlung des Feuers, so zwar, dass sie bei der mässigen Geschwindigkeit des Zugs vor dem Eintritt durch den Rost eine Temperatur von 300° bis 350° C. annimmt. — Man gebraucht im Beginn der Arbeit gleich von vornherein die Vorsicht, anfangs nicht mehr Wasser zuzugiesen, als gerade nöthig ist, um den Salpeter in der Siedhitze vollkommen aufzulösen, nämlich 600 Kilogr. auf 3000 Kilogr. Rohsalpeter. Der Erfolg ist an einem Beispiel am besten ersichtlich. Gesetzt also, der Rohsalpeter enthalte 6 Proc. Chlorkalium und 14 Proc. Chlornatrium, so wird die Beschickung des Kessels, abgesehen von den übrigen Verunreinigungen,

	600 Kilogr. Wasser lösen	Auflösen des Rohsalpeters.
enthalten:	bei 100° auf:	
Chlorkalium . . . 180 Kilogr. . . .	342 Kilogr.	
Chlornatrium . . . 420 „ . . .	162 „	
Salpeter 2400 „ . . .	2904 „	
3000 Kilogr.	2904 Kilogr.	

und es bleiben nach geschעהener Einwirkung des Wassers mithin 420 — 162 = 258 Kilogr. Chlornatrium ungelöst, während ein anderer Theil desselben (162 Kilogr.) mit dem Chlorkalium und dem Salpeter in Lösung geht. Um Zeit zu ersparen, bringt man Abends vorher einen Theil des Salpeters mit allem Wasser in den Kessel und fügt am anderen Morgen früh, nachdem sich dieser erste Antheil während der Nacht bei gelinder Hitze aufgelöst hat, unter Verstärkung des Feuers, nach und nach (etwa $\frac{1}{3}$ jedesmal) den Rest hinzu. Der Schaum, der schon während des Umrührens sich auf der Oberfläche ansammelt, wird abgenommen und, wenn die Lösung geschehen ist und eine Zeitlang gekocht hat, auch das am Boden liegende ungelöste Chlornatrium ausgeschöpft. Die erhaltene vollkommen gesättigte Lösung würde nun während der folgenden Verrichtungen, wobei sie heiss bleiben muss, durch weiteres Verdampfen von Wasser gezwungen sein, Krystalle abzusetzen. Ehe man daher fortfährt, lässt man zur Verdünnung soviel Wasser nachlaufen, dass man nunmehr 20 Ctr. Wasser im Kessel hat, und wartet, bis die Lauge wieder siedet, um alsdann 2 Pfd. aufgelösten Leim zuzusetzen. Als bald tritt der zurückgebliebene Extractivstoff mit demselben an die Oberfläche und kann ebenfalls abgeschäumt werden. Wenn kein Schaum mehr erscheint, so lässt man die Lösung bis zum folgenden Tage zum Absetzen stehen. Während dessen darf nichts anschies sen und man regelt daher das Feuer so, dass die Temperatur möglichst gleichförmig auf 88° C. bleibt. Man richtet das Ueberschöpfen der Lauge in das Krystallisirbecken Fig. 49 (a. f. S.)

Klären der Lösung.

und 50, um keine Trübung mit aufzurühren, mit ganz besonderer Vorsicht und lässt lieber etwas mehr Lauge zurück, ehe man sich der Gefahr

Fig. 49.



aussetzt, das Product zu verunreinigen. Die Becken sind Pfannen aus Kupferblech mit dem Rand auf ein Gerüst *a* von eichenen Bohlen aufgeschraubt. Durch die doppelte Neigung des Gefässes, nämlich seiner ganzen Länge nach und der Bodenfläche nach der Mitte zu, fällt der tiefste Punkt an eine der schmalen Seiten (bei *n*), was absichtlich so eingerichtet ist. Die Lauge braucht 6 bis 7 Stunden, um darin bis auf die Temperatur der Umgebung zu verkühlen; man sucht nun die Bildung grösserer Krystalle

Fig. 50.



durch unausgesetztes Umrühren und Bewegen zu verhindern und erhält so den ausgeschiedenen Salpeter als schneeweisses, aus sehr kleinen Krystallnadeln bestehendes Pulver,

als „Salpetermehl“. In dem Masse, als sich dieses vermehrt, ziehen es die Arbeiter aus der Lauge nach den höheren Theilen des Beckens herauf, wo es so lange aufgehäuft liegen bleibt, bis sich die (noch gefärbte) Lauge — soweit sie nicht durch die Capillarität zurückgehalten wird — wieder nach den tieferen Theilen zurückgezogen hat. Man erkennt dieses an dem Weisswerden der oberen Schichten, die man nach und nach mit einer Kelle abnimmt, um sie in die Waschkasten zu bringen. Es bleiben alsdann gegen 12 Centner Mutterlauge zurück. Wenn die angeführten Verhältnisse eingehalten werden, so können mit dem Salpetermehl keine Chlorüre oder nur Spuren herauskrystallisiren. Angenommen, die Lauge erkalte bis auf 18°C. , so werden sich in dem obigen Beispiele die Verhältnisse folgendermassen herausstellen:

600 Kilogr. Mutterlauge vermögen folglich sind heraus-			
bei 18°C. gelöst zu erhalten krystallisirt			
Salpeter . . .	174 Kilogr.	2226 Kilogr. (Mehl)	
Chlornatrium .	159 „	3 „	
Chlorkalium . .	198 „	0 „	

d. h. unter dem Mehl wird sich in diesem Falle etwa 0,1 Proc. Chlornatrium befinden, ein Betrag, der selbst unter sehr ungünstigen Umständen, z. B. bei übertriebener Abkühlung, nie 1 Proc. viel übersteigen wird. Aber selbst dieser Rückhalt wird bei der nämlichen Gelegenheit beinahe gänzlich beseitigt, wo man die Mutterlauge aus den Zwischenräumen des

Mehles entfernt, eine Mutterlauge, welche um so stärker durch die Chlorüre verunreinigt ist, als die eigentlichen Krystalle so gut wie gänzlich davon frei sind. Die Grundsätze, welche beim „Waschen“, d. h. beim Beseitigen der Mutterlauge und der anhängenden Chlorüre, gehandhabt werden, sind im Wesentlichen dieselben, wie beim sogenannten Decken des Zuckers. Sie bestehen in einem Verdrängen dieser Mutterlauge aus den Zwischenräumen des Krystallpulvers durch eine gesättigte Auflösung von reinem Salpeter. Eine solche Auflösung vermag natürlich keinen weiteren Salpeter, also nichts mehr von dem Mehl, aber noch Mutterlauge und Chlornatrium, mit derselben Leichtigkeit aufzulösen, wie reines Wasser. Nach geschehener Verdrängung kann mithin nur ein Salpetermehl erhalten werden, dessen reine Salpeterkryställchen zwischen sich eine Lösung von reinem Salpeter enthalten, so dass nach dem Trocknen nur solcher erhalten wird. — Beim Ueberschöpfen thut man gut, das frische Mehl, weil es beim Waschen einsinkt, in den Waschkasten Fig. 51 und 52 etwas aufzuhäufen. Diese sind 2,5 Meter lang, 1 Meter

Waschen
des Mehls.

Fig. 51.

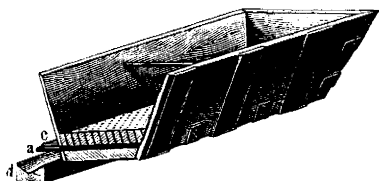
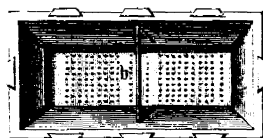


Fig. 52.



breit, sonst von der Form der Auslaugekasten, aber durchweg mit einem durchlöchernten Zwischenboden *b* versehen, so dass man die unterhalb desselben ablaufende Flüssigkeit durch die Löcher *a*, welche mit Zapfen *c* versehen sind, in die Rinne *d* ablassen kann. Im Ganzen braucht man für jeden Kasten 57 Kilogr. Wasser; davon gießt man mit einer Gießkanne anfangs nur 30 Kilogr. auf und lässt diese 2 oder 3 Stunden bei geschlossenen Zapfen über dem Salpeter stehen. Diese Zeit ist hinreichend, um alle Chlorüre, welche als Krystalle dem Mehl beigemengt sind, vollkommen aufzulösen. Hierauf zieht man die Zapfen und lässt der entstandenen Lauge eine weitere Stunde Zeit zum Abtropfen. Das Nämliche wiederholt man mit einer gleichen Menge Wasser und nachher mit den übrigen 12 Kilogr. Das erste Wasser und ein Theil vom zweiten enthalten neben Salpeter die Chlormetalle und werden zur Mutterlauge in die Krystallisirbecken gegossen. Der Rest und das dritte Wasser dagegen, zusammen 30 Kilogr., welche nur Salpeter enthalten, dienen zum Anfang des nächsten Waschens und so immer fort für die Folge. Man braucht also nur das erste Mal 22 Kilogr. Wasser, nachher beginnt das Waschen stets mit der reinen Salpeterlösung von vorher und wird mit 42 Kilogr. reinem Wasser beendigt, welches man zum grösseren Theil wieder als reine Salpeterlösung erhält. Das ausgewaschene Mehl bleibt mehrere Tage in den Kasten und wird alsdann unter stetem Umrühren in einer

Trockenpfanne getrocknet, welche von dem abziehenden Rauch des Kessels, also sehr gelinde, geheizt wird. Der trockne Salpeter muss vor der Versendung durchgeseiht werden, um die Knollen zurückzuhalten. Durchschnittlich giebt eine Läuterung von 3000 Kilogr. Rohsalpeter 1750 bis 1800 Kilogr. Salpeter, der nunmehr zu jedem Gebrauch, besonders für die Artillerie geeignet ist.

Mutterlauge.

Wenn sich hinreichend Mutterlauge angesammelt hat, so unterwirft man diese einer besonderen Behandlung. Sie wird zu dem Ende unter stetem Nachfliessen einer neuen Quantität in den Kessel, ganz wie die Rohlauge, bis auf $\frac{2}{3}$ eingedampft und das krystallisirende Chlornatrium und der Schlamm auf dieselbe Art entfernt, nur dass man gegen Ende mit Leim klärt. Man wird sich erinnern, dass diese Mutterlauge ausser den Chlormetallen auch noch salpetersaure Erden enthält, die sich darin natürlich verhältnissmässig so angehäuft haben, dass es nothwendig wird, ihre Zersetzung durch einen Zusatz von Potaschenlösung zu bewerkstelligen. Ist dieses geschehen, so giesst man die Flüssigkeit klar in die Krystallisirgefässe und verfährt wie oben.

Allgemeines.

Der Siedepunkt der gesättigten Lösung des salpetersauren Kalis ist 118° ; der Schmelzpunkt des Salpeters 338° (Schaffgotsch), 339° (Person).

Salpeterproben.

Für die Salpetergewinnung, für das Raffiniren des Salpeters, sowie für die Anwendungen desselben und den Handel ist die Kenntniss des Gehaltes der Producte, welcher ihren Werth bestimmt, von grosser Wichtigkeit. Bei dem gewöhnlichen Salpeter handelt es sich dabei um die Ermittlung des Gehaltes an reinem salpetersauren Kali, an salpetersauren Salzen überhaupt, namentlich auch an salpetersaurem Natron; bei dem Chilisalpeter meist nur um den Gehalt an reinem salpetersauren Natron, da andere salpetersaure Salze darin nur in ganz geringen Mengen vorkommen.

Die Ermittlung dieser Bestandtheile geschieht, wo die nöthigen Hilfsmittel zur Hand sind, durch eine eigentliche Analyse, wie sie in der analytischen Chemie gelehrt wird. Für die Praxis, wo diese Ermittlungen nur wenig Zeit in Anspruch nehmen dürfen und Uebung in analytischen Arbeiten meist nicht vorausgesetzt werden kann, bedarf man Proben, durch welche der Gehalt des Salpeters oder der salpeterhaltigen Producte rasch, einfach und wenn auch nicht mit voller Genauigkeit, doch mit einer für die Ausübung hinreichenden Annäherung an die Wahrheit gefunden wird. Sie sind Bestimmungen, die theils auf physikalischen, theils auf chemischen Grundsätzen beruhen. Keine der bis jetzt angegebenen Proben kann als dem Zweck hinreichend entsprechend bezeichnet werden, doch sind mehrere in die Praxis übergegangen.

Proben auf den Gehalt des gewöhnlichen Salpeters an salpetersaurem Kali.

In Schweden, wo die Lieferung von Salpeter einen Theil der Abgaben ausmacht, also eine grosse Anzahl von Proben anzustellen sind, bediente man sich eines sehr summarischen von G. Schwartz angegebenen Verfahrens. Man giesst den in einer eisernen Giesskelle geschmolzenen Salpeter in eine kleine Kapsel von Eisenblech und untersucht den nach dem Erkalten entstandenen Salpeterkuchen auf seinen Bruch. Dieser zeigt ein um so ausgebildeteres strahlig krystallinisches Gefüge und ist um so durchscheinender, je grösser der Gehalt an reinem salpetersauren Kali; er erscheint dagegen um so weniger durchscheinend, um so körniger und um so mehr porzellanartig, je mehr der Salpeter Chlornatrium, Chlorkalium etc. enthält. Ein Gehalt von $\frac{1}{30}$ Chlornatrium macht sich auf diese Art schon bemerklich, bei $\frac{1}{40}$ Chlornatrium zeigt der Kuchen in der Mitte einen strahligen Kern, bei $\frac{1}{30}$ ist der Kuchen nur noch am Rande strahlig. — So lange das gelieferte Product überhaupt noch einen strahligen Bruch ergiebt, wird es ohne Weiteres angenommen; im entgegengesetzten Fall muss der fehlende Gehalt nach Massgabe durch ein grösseres abzulieferndes Gewicht ersetzt werden. Die Methode von Schwartz ist ausschliesslich nur für Kalisalpeter anwendbar und lässt natürlich nur ein sehr ungefähres Urtheil über den Werth des Salpeters zu.

Nach Schwartz.

Die Werthbestimmungen aus dem specifischen Gewichte der Lösung sind ebenfalls sehr unsicher, so die von Longchamp. Es sollen darnach 20 Grm. des zu untersuchenden Salpeters in dem 10fachen Gewicht Wasser gelöst und, unter gehöriger Berücksichtigung der Temperatur, das specifische Gewicht der Lösung bestimmt werden. Durch Vergleichung mit einer aus Versuchen im Voraus berechneten Tabelle erfährt man den Gehalt an reinem salpetersauren Kali. Durch die Verdunstung wechselnder Mengen von Wasser während des AuflöSENS, vor Allem aber durch die Gegenwart von fremden Salzen, die sich mit auflösen, entstehen grosse Unsicherheiten.

Nach Longchamp.

Die Methode von Huss ist in Oesterreich gesetzlich eingeführt und hat ziemliche Verbreitung gewonnen. Sie ist ebenfalls nur für Kalisalpeter eingerichtet und bestimmt den Gehalt an salpetersaurem Kali durch Ermittlung des Temperaturgrades, bei welchem die Lösung des zu prüfenden Products in einer bestimmten Menge Wasser eben zu krystallisiren anfängt. Sie gründet sich auf die Voraussetzung, dass Lösungen von salpetersaurem Kali in einer gegebenen Menge Wasser stets bei einer bestimmten unveränderlichen Temperatur den Sättigungspunkt erreichen und bei Ueberschreitung dieser Temperaturgrenze sofort Krystalle absetzen, gleichviel ob fremde Salze zugegen sind oder nicht. Die Temperatur der beginnenden Krystallisation ist daher für jene Voraussetzungen lediglich von dem Gehalt an salpetersaurem Kali abhängig und somit ein

Nach Huss.

Nach Huss. Mass für denselben. Die Voraussetzung, dass die Gegenwart von anderweitigen Salzen neben dem salpetersauren Kali auf dessen Löslichkeit, also auch auf den Temperaturgrad der Sättigung keinen Einfluss nehmen, ist übrigens in der Erfahrung, wie schon S. 143 erörtert worden, nicht begründet; im Gegentheil bewirkt ein Gehalt von Chlornatrium z. B. eine merkliche Verschiebung dieses Punktes. Ferner weiss man, dass manche Salze unter Umständen sogenannte übersättigte Lösungen, d. h. Lösungen von einer höheren Sättigung bilden, als diejenigen, bei welchen in der Regel Krystallisation erfolgt. Es ist jedoch nicht bekannt, ob diese Erscheinung, welche natürlich das Resultat sehr beirren würde, sich auch auf das salpetersaure Kali erstreckt oder nicht. Auch ist die Beschaffenheit der Gefässwände nicht gleichgültig für die Krystallisation von Lösungen, die dadurch nach Umständen beschleunigt oder verzögert wird. Werther erhielt in der That bei der Prüfung des Huss'schen Verfahrens unter sonst gleichen Umständen stets um 2 bis 6 Proc. zu hohe Werthe, wenn Chlornatrium und salpetersaures Natron zugegen war. Umgekehrt gaben Lösungen von reinem salpetersauren Kali immer zu geringe Werthe, um $\frac{1}{3}$ bis gegen 4 und 9 Proc. (in einem Fall sogar fast 14 Proc.), ein Ausfall, der allerdings auf jene störenden Einflüsse hindeutet. Im Gegensatz zu Werther will aber Toel, der die Huss'sche Methode ebenfalls einer genauen Prüfung unterwarf, dieselbe vollkommen bewährt gefunden haben.

Das Verfahren selbst besteht darin, dass man in 100 Thln. Wasser von 56° C. 40 Thle. des zu untersuchenden Salpeters auflöst, die Lösung unter stetem Umrühren abkühlen lässt und genau den Temperaturgrad beobachtet, bei dem sie eben anfängt Krystalle abzusetzen. In der von Huss entworfenen, nach Versuchen zum Voraus entworfenen, Tabelle findet man dann für die gefundene Temperatur den entsprechenden Gehalt an salpetersaurem Kali. — Dabei kommt es auf einige Punkte wesentlich an. Zunächst darauf, dass das Thermometer mit dem der Tabelle zu Grunde liegenden übereinstimmt, oder doch vergleichbar ist. Ferner ist der während des Versuchs stattfindende Verlust an Wasser durch Verdunstung zu verhindern, oder bei der Beobachtung auszugleichen. Ebenso hängt sehr viel davon ab, ob die Lösung bei der Beobachtung überall eine gleichmässige Temperatur besitzt, also während der Abkühlung gehörig umgerührt ist. Endlich sind trübende Theile, Staub und dergleichen, aus der Lösung durch Filtration zu beseitigen, indem sie die Abscheidung von Krystallen beschleunigen und dadurch zu Irrthum Anlass geben können.

Riffault bestimmte den Werth des Salpeters durch Darstellung und Abwiegen des reinen salpetersauren Kalis. Zu dem Ende sollte der zu untersuchende Salpeter mit einer gesättigten Lösung von reinem salpetersauren Kali gewaschen werden, welche davon nichts mehr, wohl aber die fremden Salze und Chlorverbindungen sehr leicht auflöst. Der gewaschene Salpeter soll abfiltrirt und getrocknet werden. — Die unvermeid-

liche Verdunstung von Wasser aus der zum Waschen dienenden Lösung, das Vorhandensein von unlöslichen Theilen oder schwefelsaurem Kalk im Salpeter, der Einfluss des Chlorkaliums und der des Chlornatriums auf die Löslichkeit des salpetersauren Kalis, endlich die Unmöglichkeit, die nach dem Abtropfen oder Filtriren anhängende Lösung völlig zu entfernen, sind sehr erhebliche Fehlerquellen, welche diese sonst für Salpeter beiderlei Art anwendbare Methode als unzulänglich erscheinen lassen.

Gay-Lussac suchte seiner Zeit die Salpeterprobe durch Umwandlung des salpetersauren Kalis in kohlen-saures in eine alkalimetrische Bestimmung umzugestalten. Zu dem Ende soll man den Salpeter mit Kohle glühen, nachdem man ihn, und um das Verschleudern von Alkali durch allzu stürmische Reaction zu verhindern, zur Abschwächung seiner Wirkung vorher mit 4 Thln. Chlornatrium gemengt hat. Der Auszug der geglühten Masse ist dann mit Probesäure volumetrisch zu prüfen und aus der Menge des kohlen-sauren Kalis die des salpetersauren zu berechnen. Die Ergebnisse fallen aber aus manchen Gründen leicht ungenau aus. Dahin gehört: Einmischung von Alkali aus der Kohle; Bildung nicht unbedeutender Mengen von Cyankalium, welches beim Glühen sich in cyansaures Kali umsetzt und zur Entstehung von Ammoniakverbindungen Anlass giebt; endlich unvollständige Zersetzung des Salpeters. Abel und Bloxam fanden, dass man noch am besten fährt, wenn man den Salpeter mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Harz und 4 Thln. Chlornatrium mengt, das Gemenge glüht und nach dem Glühen nochmals mit $1\frac{1}{2}$ Thln. chlo-saurem Kali langsam erhitzt, um die Bildung des cyansauren Kalis zu verhindern. Bei den vielen Fehlerquellen ist diese mit den nöthigen Aenderungen in der Berechnung auch auf Chilisalpeter anwendbare Methode kaum weniger umständlich, als eine eigentliche Analyse.

Nach Gay-Lussac.

Sowie Gay-Lussac die Salpeterprobe auf alkalimetrische Versuche, so führte Gossart dieselbe auf ein der Chlorometrie entsprechendes Verfahren zurück. Die Auflösung der zu untersuchenden Probe wird zuerst mit Schwefelsäure und dann allmählich mit einer titrirten sauren Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt, bis die Reaction des letzteren auf Ferridcyankalium verschwindet. Nach Pelouze giebt man dieser Probe besser folgende Form. In einem verschlossenen Kolben löst man 2 Grm. Klavierdraht mit 80 bis 100 Grm. concentrirter Salzsäure, setzt dann 1,200 Grm. des zu prüfenden Salpeters zu und erwärmt bei möglichst geschlossenem Kolben nochmals zum Sieden. Nach 5 bis 6 Minuten spült man die Lösung in ein grösseres Gefäss, wäscht mit Wasser nach, füllt bis zum Raum von 1 Ltr. auf und titrirt das noch unzersetzte Eisenchlorür mit übermangansaurem Kali zurück. Man erfährt so die Menge des in Chlorid verwandelten Eisens und daraus den Gehalt der Probe an Salpetersäure, woraus sich der an salpetersaurem Kali oder Natron berechnen lässt. — Bei der Lösung des Klavierdrahtes bildet sich Eisenchlorür, welches bei dem Ueberschuss von freier Salzsäure durch die Salpetersäure zu Chlorid wird, während die Salpetersäure ausschliesslich

Nach Gossart.

Nach Pelouze.

als Stickoxydgas entweicht ($6\text{FeCl} + \text{KONO}_3 + 4\text{ClH} = 3\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + \text{ClK} + \text{NO}_2 + 4\text{HO}$). — Auch diese Probe ist umständlich, zeitraubend und fordert viel Uebung in chemischen Arbeiten. Sie kann Fehler geben durch die grosse Neigung des Eisenchlorürs, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, durch wechselnde Beschaffenheit (Kohlenstoffgehalt z. B.) des Eisendrahtes (Werther) sowie bei unvorsichtiger Behandlung durch das Stickoxyd, wenn dieses sich an der Luft in Untersalpetersäure verwandelt und als solche an die Flüssigkeit übergeht; sie zeigt ausserdem noch Fehler in dem Ergebniss aus nicht genauer bekannter Veranlassung (Abel und Bloxam).

Nach Reich.

Nach Reich glüht man den durch Schmelzen von seiner Feuchtigkeit befreiten Salpeter mit seinem vier- bis sechsfachen Gewicht Quarzpulver. Es bilden sich kieselsaure Salze, während die Salpetersäure sich verflüchtigt. Sie wird aus dem Gewichtsverlust bestimmt und daraus der Gehalt des Salpeters der einen oder anderen Art berechnet. Bei dieser übrigens leichten und einfachen Methode wird nothwendig jeder überhaupt stattfindende Gewichtsverlust als Salpetersäure in Rechnung kommen; also organische Substanzen und Ammoniakverbindungen, wenn solche vorhanden; ferner die flüchtigen Bestandtheile der den Salpeter begleitenden Salze, soweit sie durch die Kieselerde ausgetrieben werden. Wie Reich gefunden haben will, so soll bei mässiger, am Tage eben sichtbarer Rothglühhitze nur die Salpetersäure, aber weder Salzsäure aus den Chloriden noch Schwefelsäure aus deren Salzen ausgetrieben werden. Es dürfte jedoch schwer sein, diese Grenze einzuhalten und kann bei stärkerer Ueberschreitung derselben sogar Chlornatrium sich verflüchtigen.

Nach Persoz.

Auch Persoz's Probe gründet sich auf die Bestimmung der Salpetersäure aus dem Gewichtsverlust; er treibt sie jedoch durch Erhitzen des Salpeters mit doppelt chromsaurem Kali bei einer bis zur Dunkelrothglühhitze allmählich erhöhten Temperatur aus. Auch hierbei können dieselben Fehler wie bei Reich's Probe vorkommen.

Durch Gay-Lussac's Probe erfährt man nicht eigentlich den Gehalt an salpetersaurem Kali, sondern die den überhaupt vorhandenen Nitraten äquivalente Menge desselben, beziehungsweise des salpetersauren Natrons.

Die Proben von Pelouze, Reich, Persoz geben lediglich den Betrag der Salpetersäure, lassen aber ungewiss, an welche Basen diese gebunden ist. Man begeht bei diesen Proben einen Fehler, wenn man den Befund ohne Weiteres auf salpetersaures Kali oder salpetersaures Natron berechnet, wenigstens in dem sehr gewöhnlichen Fall, wo die zu untersuchenden Producte noch Natron-, Kalk- und Bittererde-Nitrate enthalten.

Seit der Gewinnung des gewöhnlichen Salpeters aus Chilisalpeter ist ein Gehalt von salpetersaurem Natron oder betrügerische Beimengung desselben sehr gewöhnlich; sie beträgt häufig mehrere (selbst bis zu 15) Procente. Es ist daher auch das Probiren des Kali-Salpeters auf salpetersaures Natron ein Bedürfniss geworden.

Man hat die Färbung der Flamme beim Verbrennen auf Kohle (H. und P. Reinsch) oder die Spectralanalyse (Dullo) als Erkennungsmittel empfohlen. Die gelbe Färbung der Flamme, oder die betreffenden Spectrallinien werden jedoch bei der Empfindlichkeit dieser Reaction schwerlich bei irgend einem Salpeter oder Product seiner Fabrikation ausbleiben; sie ist daher zur Unterscheidung des salpetersauren Natron enthaltenden Salpeters nicht wohl geeignet.

Dies geht jedoch in einem gewissen Grade nach R. Wild recht wohl nach dem Ansehen des Salpeters im geschmolzenen Zustande. Schmilzt man nämlich 3 bis 4 Grm. in einem Uhrglas, so zeigt die Probe nach dem Erkalten statt der durchscheinenden Beschaffenheit ein emailleweisses Ansehen, welches schon bei einem Gehalt von 3 bis 4 Proc. Natronsalpeter deutlich hervortritt. Die Probe ist nur dann anwendbar, wenn das zu untersuchende Product hinreichend frei ist von Chlorüren der Alkalien und von schwefelsauren Salzen, welche dieselbe Erscheinung hervorbringen.

Die Auflösungen des salpetersauren Natrons sind unter gleichen Umständen dichter als die des Kalis. Anthon benutzte diese Erfahrung zu einem Verfahren, den Gehalt an salpetersaurem Natron aus dem specifischen Gewicht der Lösung zu bestimmen. Um einen grösseren Ausschlag zu bekommen, soll man nur einen Theil (etwa die Hälfte) des Wassers nehmen, welches zur vollständigen Auflösung der Salpeterprobe erforderlich wäre. Auf diese Art bleibt ein Ueberschuss des salpetersauren Kalis ungelöst, während das salpetersaure Natron noch gänzlich in Lösung geht und um so stärker auf das specifische Gewicht einwirkt. Löst man 1 Thl. reines salpetersaures Kali in 2 Thln. Wasser, so ergibt sich nach Anthon's Beobachtungen bei Zusatz von:

salpetersaurem Natron	eine Dichte bei $16\frac{1}{4}^{\circ}\text{C.}$ von
0 Proc.	1140 oder 18°B.
1 "	1163 " $20^{\circ},5$
3 "	1195 " $23^{\circ},3$
6 "	1217 " 26°
10 "	1242 " $28^{\circ},1$
40 "	1436 " 44°
45 "	1464 " 46°
47 "	1475 " 47°

Bei Anstellung der Probe digerirt man den zu prüfenden Salpeter mit $\frac{1}{2}$ Thl. Wasser und prüft die Lösung mit dem Aräometer oder, wenn die Menge der Probe zu klein, auf das specifische Gewicht durch Wägung. Bei Anwesenheit von Chlornatrium oder Chlorkalium wird natürlich das Ergebniss ungenau.

Mittelst der Probe von Tael lässt sich ebenfalls ein Gehalt an salpetersaurem Natron ermitteln. Man braucht zu dem Ende nur den Krystallisationspunkt einmal der unveränderten, dann der mit kohlensaurem Natron gekochten Probe zu bestimmen. Wenn die betreffende Tempe-

ratur gestiegen ist, so war jenes Salz vorhanden. Die Menge ist auf diesem Weg nicht gut festzustellen.

Dagegen können die Proben, welche auf Ermittlung des Gehaltes an Salpetersäure gerichtet sind, wie z. B. die von Persoz, zur quantitativen Bestimmung dienen.

Nach
Persoz.

Mittelst dieser Probe findet man in einem Gemenge von salpetersaurem Kali und salpetersaurem Natron den Gesamtgehalt an Salpetersäure. Berechnet man die gefundene Salpetersäure auf salpetersaures Kali allein, so erhält man mehr, berechnet man sie nur auf salpetersaures Natron, so erhält man weniger als das Gewicht der untersuchten Probe. Aus diesen Unterschieden lässt sich nun der Gehalt an salpetersaurem Natron ableiten. Diese von Péligot angedeutete Rechnungsweise ist jedoch ein blosser Umweg, denn der Betrag der Proben an salpetersaurem Natron (x) ergibt sich aus der Kenntniss des Salpetersäuregehaltes (q) der analysirten Menge (p) des Gemisches unmittelbar. In der That wenn (γ) das Atomgewicht der Salpetersäure, (α) das Atomgewicht ihres Kalisalzes und (β) das Atomgewicht ihres Natronsalzes bedeutet, so hat man:

$$x = (\alpha q - \gamma p) \frac{\beta}{(\alpha - \beta) \gamma}$$

oder mit Einsetzung der gegebenen Werthe:

$$x = (101,2 q - 54,0 p) 0,0971 \text{ oder } x = 9,826 q - 5,243 p.$$

Der Fall ist eine blosse indirecte Analyse und seine Anwendung wie bei allen derartigen Analysen sehr beschränkt. Das Ergebniss ist nur für grössere Gehalte von salpetersaurem Natron hinreichend genau und nur richtig, wenn ausser diesem keine andere Salze zugegen sind oder ihr Betrag wenigstens bekannt ist.

Die explosiven Stoffe.

Geschichte.

Unter den explosiven Stoffen, welche heutzutage Anwendung in den Künsten oder im Kriege finden, sind die aus Salpeter, Schwefel und Kohle gemengten am frühesten bekannt gewesen. Sie kommen ursprünglich auf als eine Art von Feuerwerksätzen, d. h. Gemenge, die zwar schon rasch, aber ohne Sprengkraft abbrannten. Aus diesen Gemengen, deren Vorschrift man nach und nach bis zur plötzlichsten Verbrennung und gewaltsamsten Explosion zu steigern wusste, ging das Schiesspulver, d. h. explosive, als Wurfkraft zum Fortschleudern von Geschossen etc. brauchbare Mischungen hervor.

Es sind jene den Racketensätzen ähnliche Gemenge, nicht aber das Schiesspulver, welche so früh bei den Chinesen vorkommen. Ebenso gehört die öfter auf Schiesspulver bezogene bei Marcus Graecus (aus

dem 8ten Jahrhundert?) angeführte Vorschrift hierher. Danach sind 100 Gew.-Thle. Salpeter zu mengen:

im chinesischen Satz	im Satz des Marcus Graecus
mit Schwefel 11,25	16,67 Gew.-Thle.
„ Kohle 26,50	33,34 „

Auch Albertus Magnus (Anf. des 13. Jahrhunderts) hat nur die Vorschrift des Marcus Graecus vor Augen und handelt nicht vom Schiesspulver. Eher scheint dies bei seinem Zeitgenossen Roger Baco der Fall gewesen zu sein; er beschreibt mit einem Satz gefüllte Pergamenthülsen, welche mit lautem Krachen und Lichtschweif sich entzündeten. Der Satz bestand aus Salpeter und Schwefel; ob auch aus Kohle und in welchen Verhältnissen lässt sich nicht erkennen, weil die weiteren Angaben in Geheimschrift niedergelegt sind. Aus derselben Zeit oder vielmehr etwas früher, nämlich aus dem Anfang des 14. Jahrhunderts, findet sich aber in einer arabischen Handschrift*), nicht nur eine mit den heutigen übereinkommende Vorschrift zu wirklichem Schiesspulver, sondern auch bereits Erwähnung des Gebrauchs zum Werfen von Geschossen mit Abbildung einer Kanone. Auf 100 Gew.-Thle. Salpeter verlangt nämlich die Vorschrift für

	österreich.	Berner	franz.	die arabische
	Pulver	Pulver	Pulver (Esonne)	Vorschrift
Schwefel . . .	13,2 . . .	15,0 . . .	13,0 . . .	15
Kohle . . .	18,4 . . .	17,3 . . .	21,6 . . .	20

Es ist die Kenntniss des Schiesspulvers demnach, im Einklang mit der Tradition, die sie als orientalisch angiebt, von den Arabern ausgegangen, die zugleich die Erfinder der Feuerwaffen zu sein scheinen**). Es fällt damit die ohnehin auch bei den Geschichtschreibern streitige Angabe, wonach man dem Mönch B. Schwarz in Freiburg i.B. (1354) die Erfindung zuschreibt.

Im Ganzen ist die Geschichte des Schiesspulvers mit wenig Studium und wenig Kritik bis jetzt betrieben worden. Soviel ist jedenfalls gewiss, dass sein Gebrauch zum Krieg im Occident sich im Verlauf des 14. Jahrhunderts im englisch-französischen Erbfolgekrieg ausbreitete. Ob es zuerst in der Schlacht von Cressy (1346) gebraucht, steht nicht sicher. Ebensowenig, wann der wichtige Fortschritt vom staubförmigen zum gekörnten Pulver gemacht wurde.

Die Erfindung des Schiesspulvers, welche bekanntlich als Ursache vom Untergang des Feudalwesens und vom Aufkommen der stehenden Heere welthistorisch geworden, blieb für lange Zeit vereinzelt. Mit der Entwicklung der neueren Chemie, namentlich der organischen, folgten

*) Nach Reinaud u. Favé, Journ. asiatiq. XIV, 257.

**) Das vom 7. bis 13. Jahrhundert im Krieg gebrauchte sog. griechische Feuer ist ebenfalls eine arabische Erfindung; ob sie jedoch zu den Vorläufern des Schiesspulvers gehört, muss bei den sehr mangelhaften Nachrichten über diesen Gegenstand dahingestellt bleiben.

in diesem Jahrhundert zahlreiche weitere explosive Mischungen und Ersatzmittel: zuerst die Schiessbaumwolle 1846 durch Schönbein, dann die analogen Verbindungen der Stärke, der Zuckerarten, zuletzt das Sprengöl oder Nitroglycerin durch Sobrero.

Allgemeines.

Wesen der
Explosion.

Die Kraft der explosibelen Stoffe beruht auf einer raschen Zersetzung unter Entwicklung von Gas, gleichviel ob diese Zersetzung durch Schlag und Stoss, oder durch Entzündung stattfindet. Indem die Stoffe sich vorher in fester Form, also in einem sehr dichten Zustand befinden, bei der Zersetzung aber ein Vielfaches ihres anfänglichen Rauminhalts an Gas bilden, giebt ihnen das Bestreben des gebildeten Gases, den ihm zukommenden Raum einzunehmen, eine entsprechende Triebkraft; diese Triebkraft wird sehr wesentlich noch dadurch vermehrt, dass die gebildeten Gase sich zugleich auf ein der Zersetzungstemperatur entsprechendes Mass ausdehnen müssen, umsomehr als diese Temperatur meist einer hohen Glühhitze entspricht.

Die Anwendbarkeit eines explosibelen Stoffs ist übrigens noch durch andere Bedingungen bestimmt, als die rasche und reiche Entwicklung von Gas: eine ebenso wichtige Forderung ist, dass sie sich hinreichend sicher handhaben lassen. Manche Stoffe explodiren schon durch die blossе Berührung mit verschiedenen anderen Körpern, wie der Chlorstickstoff. Solche Stoffe würden sich ohne Unglücksfälle niemals bereiten, aufbewahren und anwenden lassen. Noch andere sind besonders geneigt, durch Stoss und Schlag zu explodiren, so das Knallsilber, das Knallquecksilber. Solche Stoffe sind gut anwendbar, um Gewehr- und Sprengladungen zu entzünden, aber als Material einer Triebkraft meist zu gefährlich. Dazu bestimmte explosive Stoffe müssen sich zwar äusserst leicht und sicher, aber womöglich nicht durch unvorhergesehene Anlässe entzünden und ihre Kraft entwickeln. Dazu kommt, als allgemeine Bedingung der Brauchbarkeit, noch möglichste Wohlfeilheit hinzu. Die Anwendung beschränkt sich daher bis jetzt auf das Schiesspulver in seinen verschiedenen Zusammensetzungen, auf die Schiessbaumwolle und das sogenannte Sprengöl. Die übrigen explosiven Stoffe sind entweder nur versuchsweise in Anwendung gekommen oder davon gänzlich ausgeschlossen.

Schnellig-
keit der
Entzündung.

Die Forderungen, die man an die für Schiesswaffen bestimmte explosiven Stoffe stellen muss, grenzen sich noch enger ab. Solche Stoffe sollen zwar möglichst viel Gas, möglichst wenig Rückstand geben und eine möglichst hohe Kraft bei der Zersetzung entwickeln, aber die Schnelligkeit, mit der dies geschieht, darf eine gewisse Grenze nicht überschreiten. Diese Grenze ist in dem Beharrungsvermögen der Geschosse gegeben, welche im ersten Anfang überwunden werden muss, und dazu einer messbaren Zeit bedarf. Chlorstickstoff, Knallsilber z. B. zersetzen sich viel rascher, als das Geschoss Zeit findet sich in Bewegung zu setzen,

das Geschoss wird sich wie ein fester Verschluss des Laufes verhalten, der Lauf wird zersprengt werden. Die Verbrennung des Schiesspulvers ist der Art, dass sie dem Geschoss eben noch jene Zeit gönnt; dasselbe gilt für die Schiessbaumwolle, kaum für das Sprengöl. Entzündet man eine Schlange von Pulver, so kann man den Fortgang des Feuers durch die Länge derselben noch leicht mit dem Auge verfolgen und die Dauer messen; bei einer Schlange von Knallquecksilber ist diese Dauer so verschwindend kurz, dass sie momentan, in allen Punkten gleichzeitig scheint. Lädt man eine kleine Kanone aus Messingblech mit Schiesspulver, so erfolgt ein Schuss wie gewöhnlich, der Pfropf wird weggeschleudert; lädt man sie mit Knallquecksilber, so bleibt der Pfropf sitzen und die Kanone platzt an der Stelle der Ladung. Eine gusseiserne Bombe, mit $6\frac{1}{2}$ Grm. Knallquecksilber geladen, zerstierte fast zu Staub, die Theilchen fielen in der Entfernung von wenigen Fussen nieder; mit $49\frac{1}{2}$ Grm. Schiesspulver geladen, in mehrere grosse Splitter, gewaltsam auf grosse Entfernung geschleudert (Abel). — Eine weitere Forderung ist die, dass die explosibelen Stoffe selbst sowie ihre Zersetzungsproducte die Feuerwaffen nicht, oder doch möglichst wenig angreifen, was sich nie völlig vermeiden lässt. Von den explosiven Stoffen genügen bis jetzt nur das Schiesspulver und die Schiessbaumwolle diesen Forderungen für die Anwendung zu Feuerwaffen.

Bei den zum Sprengen dienenden explosiven Stoffen bringt eine raschere Zersetzung im Allgemeinen Vorthail; ob die Zersetzungsproducte auf das umgebende Material einwirken oder nicht, ist meist gleichgültig. Nur darauf kann, wie namentlich in Bergwerken, einiges Gewicht gelegt werden, dass sie die Luft nicht allzusehr durch Rauch und schädliche Gase verderben.

Das Schiesspulver.

Die als „Schiesspulver“ oder „Pulver“ gebräuchlichen Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle besitzen Eigenschaften, welche in hohem Grade den Anforderungen entgegen kommen, die man für den Gebrauch in Feuerwaffen stellen muss. Jene Gemenge bieten eine sehr bedeutende aber immer noch sehr lenksame Kraft. Die Entzündungstemperatur ist hoch genug, dass sie nicht oder kaum durch Reibung oder Stoss, sondern nur durch Feuer oder glühende Körper explodiren. Daher zugleich möglichste Sicherheit des Erfolges, wie der Handhabung. Die Verbrennung des Schiesspulvers ist im Allgemeinen noch hinreichend rasch für die beabsichtigte Wirkung und doch nicht in dem Grade, dass sie die Waffen wesentlich durch Zersprengen gefährdet, wenigstens beim Kleingewehr und leichteren Geschütz. Bei schweren Geschossen aus grobem Geschütz, deren Gewicht bis zu mehreren Centnern, selbst bis tausend Pfund geht, ist die Grenze der Sicherheit einigermassen überschritten, insofern solche bei ihrem

Allgemeine
Eigenschaf-
ten.

Allgemeine
Eigenschaf-
ten.

Gewicht der durch den Schuss entwickelten Triebkraft auch ein viel bedeutenderes Trägheitsmoment entgegensetzen, dessen Ueberwindung mehr Zeit in Anspruch nimmt. Mit der Grösse der Tragweite, der Percussionskraft und der Schwere des Geschosses wächst naturgemäss auch das Gewicht der Pulverladung. So bedarf die Rodman'sche Kanone, welche ein Geschoss von 1080 Pfd. auf $1\frac{1}{2}$ deutsche Meile Entfernung schleudert, eine Ladung von 100 Pfd. Pulver. Es ist daher schwierig, Geschütze zu construiren, die der Kraft einer solchen Explosion so lange den gehörigen Widerstand leisten, bis sich das Geschoss in Bewegung setzt. Namentlich ist diese Schwierigkeit durch die Erfindung der Panzerschiffe sehr gesteigert, wodurch man genöthigt ist, den schweren Geschossen eine grosse Tragweite bei sehr grosser Percussionskraft zu geben. Geschosse von 40 bis 50 Kilogrm. Gewicht sollen für diesen Zweck den Lauf mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 1200 Fuss in der Secunde verlassen. Am bedeutendsten ist der Widerstand bei Geschützen mit gezogenem Laufe. Man war daher bei den neueren Constructionen darauf bedacht, den Lauf an der Stelle zu verstärken, wo die Explosion stattfindet; nicht minder und noch zweckmässiger die Kraft des Pulvers der Schwere und dem Trägheitsmoment des Geschosses anzupassen. Die Lenksamkeit dieser Kraft gehört nämlich zu den sehr schätzbaren Eigenschaften, die das Schiesspulver voraus hat. Aenderung in der Mischung des Pulvers, im Zusatz von Salpeter, in der Entzündlichkeit der Kohle, in der Körnung u. s. w. genügen, um das Pulver rascher oder langsamer verbrennlich zu machen. So wendet man für Haubitzen gern ein rascher abbrennendes Pulver an. So giebt man ganz schweren Geschossen oft eine Ladung von zweierlei Pulver, mit dem gewöhnlichen von stärkerer Triebkraft eine Schicht langsamer verbrennendes Pulver unmittelbar beim Zündloch. Diese dient dazu, das Geschoss mehr allmählig in Bewegung zu setzen, also zur Ueberwindung des Trägheitsmomentes auf eine unschädliche Weise; jene um dem Geschoss die nöthige Percussionskraft zu ertheilen.

Verbren-
nungsrück-
stand.

Die als Schiesspulver gebräuchlichen Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle hinterlassen zwar nach der Entzündung sehr viel unverbrennlichen Rückstand, der die Feuerwaffe rasch verunreinigt und eine häufige unbequeme Reinigung nothwendig macht, aber der Rückstand ist von der Art, dass er das Metall der Läufe nur unbedeutend angreift.

Haltbarkeit.

Zu den wesentlichen Bedingungen der Güte des Pulvers gehört schliesslich noch die der Haltbarkeit bei der Aufbewahrung. Das Pulver zersetzt sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, es ist beständig und dabei wenig geneigt Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen. Feuchtes Pulver brennt natürlich langsamer und mit geringerer Kraft; auch kann eine Entmischung durch Feuchtigkeit herbeigeführt werden. Wenn die Feuchtigkeit über ein gewisses Maass (etwa 5 Procent) geht, so behält es auch nach dem Trocknen eine geringere Qualität. Durch das Verdunsten der Feuchtigkeit wird der Salpeter aus dem Inneren der Körner mehr nach

der Oberfläche übertragen und die Gleichförmigkeit der Mischung gestört. Auch der Transport, selbst auf weite Entfernung und auf schlechten Wegen im Kriege, darf der Güte des Pulvers nicht schaden. Staubbörmiges Pulver würde sich mit der Zeit entmischen, indem die schwereren Bestandtheile sich allmählig nach unten, die leichteren nach oben absetzen würden. Das Körnen, d. h. die Verwandlung der Pulvermasse in dichte feste Körner, hat vorzugsweise den Zweck, dieser Entmischung zu begegnen. Aber auch die Beschaffenheit der Körner und die Verpackung muss der Art sein, dass sich unterwegs kein Staub durch Abscheuern bildet.

Das Schiesspulver ist zu billigerem Preise herzustellen, als die übrigen explosiven Stoffe, wenigstens dem Gewichte nach. Für Feuerwaffen, namentlich zum Kriegsgebrauch ist dies um so wichtiger, als das Feuern mit schweren Geschützen grosser Tragweite neuerdings eine sehr kostspielige Sache geworden. Ein einziger Schuss mit der Rodman'schen Kanone kostete (in Amerika) 75 Dollar, nämlich 50 für das Geschoss und 25 für die Pulverladung!

Wohlfeilheit.

Die werthvollen Eigenschaften des Schiesspulvers sind durch die Wahl seiner Bestandtheile bedingt, die man in der That als eine sehr glückliche bezeichnen muss, sowohl in Bezug auf Wohlfeilheit als auf Wirksamkeit.

Einfluss der Bestandtheile.

Was die Wirksamkeit der Bestandtheile anlangt, so besteht das Schiesspulver aus einem Körper, der reichlich Sauerstoff bietet, dem Salpeter, und zwei anderen, die in hohem Grade geneigt sind, diesen aufzunehmen, dem Schwefel und der Kohle. Man hat es versucht, den Salpeter durch chloresaurer Kali zu ersetzen, aber mit üblem Erfolg. Es kommt nämlich nicht bloss auf den Gehalt an Sauerstoff und auf die Menge desselben an, die der Sauerstoffträger bei der Verbrennung abgibt, sondern auch darauf, ob dieser Sauerstoff lockerer oder fester gebunden ist. Schiesspulver mit chloresaurem Kali explodirt durch Stoss und Schlag, ist ohne die grösste Gefahr nicht zu fabriciren und zersprengt die Läufe. Es giebt dieses Salz nämlich seine sämtlichen 5 At. Sauerstoff an die übrigen Bestandtheile des Pulvers ab und zwar äusserst leicht, da alle 5 Atome nur locker gebunden sind; der Salpeter etwa nur die Hälfte und auch diese weniger leicht. Die Kohle, welche hauptsächlich die Gasentwicklung bedingt, wird durch die Beimengung an Schwefel bedeutend entzündlicher. Kohlenstaub gegen eine rothglühende Eisenplatte geblasen, entzündete sich nicht, aber mit Schwefel gemischt sogleich unter lebhafter Feuererscheinung (Abel). Bei 150° bis 400° C. dargestellte Kohlen für sich zersetzen den Salpeter bei 400° C., der Schwefel bei 432° C., Gemenge von beiden entzünden sich schon bei 250° C. und verbrennen vollständig (Violette).

Neben der Mischung und dem Verhältniss der Bestandtheile ist nicht minder die von dem Pulver entwickelte Kraft von dem Zustand abhängig, in dem sich dasselbe befindet. Wenn man eine sehr feuchte Pulvermasse trocknen lässt, so wird in die Zwischenräume dergelben, an die Stelle des

Körnen.

Wassers Luft treten, die Masse wird porös und locker. In diesem Zustande angezündet brennt sie rasch ab, weil die Flamme der unmittelbar entzündeten Theile durch die Poren wirkt und die folgenden Schichten leichter erhitzt und zersetzt. Die bloss getrocknete Pulvermasse nimmt aber einen verhältnissmässig grossen Raum ein, dadurch wird die Spannung der beim Verbrennen entwickelten Gase geringer, die Kraft des Pulvers geschwächt. Das umgekehrte tritt ein, wenn man die Masse durch Pressen stark verdichtet, aber in dieser dichten festen Pulvermasse pflanzt sich das Feuer langsamer fort, als in der lockeren. Ein mittleres und zwar nach beiden Seiten günstiges Verhältniss wird eintreten, wenn man die Pulvermasse möglichst verdichtet, aber in kleine Körner verwandelt. Durch die einzelnen Körnchen ist die Entzündung rasch fortgepflanzt wegen ihrer Kleinheit und da die Flamme beim Entzünden sich rasch durch die sehr offenen Zwischenräume der Körner verbreiten kann, so wird auch die Entzündung einer Summe von Körnern d. h. einer Ladung bedeutend rascher erfolgen, als wenn diese aus einem einzigen Brocken bestände. Dies beweist namentlich die Erfahrung mit den Zündhütchen bei den Feuergewehren: wenn diese bei dem Schlag des Hahns explodiren, so schlägt die Flamme durch das Zündloch einwärts durch die Ladung und entzündet diese an einer grösseren Anzahl Punkte zugleich. Die Form, in welcher das Schiesspulver ursprünglich zur Anwendung kam war die des Staubes, die schlechteste von Allen. In der Form von Staub pflanzt das Pulver die Verbrennung langsam fort, weil das Feuer in der zu dicht liegenden Masse sich nicht verbreiten kann, sondern nur von Theilchen zu Theilchen oder von Schicht zu Schicht vorwärts geht. Unter gleichen Umständen brannten nach Piobert in einer Secunde von gekörntem Pulver 5 bis 8 Linien, von Staubbpulver 3,6 Linien ab. Zudem ist das Staubbpulver unbequem zu handhaben, verstäubend, beschmutzend; es ist gefährlich, weil der allenthalben sich absetzende Staub die Gelegenheit zur Entzündung vermehrt; es zieht am leichtesten Feuchtigkeit an und ist gar nicht ohne Entmischung zu transportiren. Denn bei jedem Umfüllen, bei jeder Verstäubung wird immer vorzugsweise der leichteste Bestandtheil, die Kohle, entführt, bei dem Transport die schwersten zu unterst, die leichtesten zu oberst sich absetzen. Die im 14. Jahrhundert (?) aufgekommene Dichtung und Körnung der Pulvermasse ist seitdem allgemein eingeführt und ausschliesslich in Gebrauch. Die Wirksamkeit der Körnung wird mit abnehmender Feinheit, aber nur bis zu einem gewissen Punkte zunehmen. Das feine Korn des Jagdpulvers gewährt eine viel raschere Entzündung als das linsengrobe Kanonenpulver, aber der Büchsenlauf bietet auch einen grösseren Widerstand und seine Kugel ein leichter zu überwindendes Moment als das bei Geschützen der Fall ist. Die Grösse des Kornes ist daher ein Mittel die Wirkung des Pulvers der Feuerwaffe anzupassen. Nicht minder wichtig wie die Grösse des Kornes ist seine Form. Unregelmässige eckige Körner werden leichter Feuer fangen und das Feuer leichter fortpflanzen, auch in den Patronen sich

dichter zusammensetzen und mithin bei gleichem Gewicht weniger Raum einnehmen, als runde Körner. Man hat sich daher fast überall zu Gunsten der eckigen Form entschieden.

Die trockne Pulvermasse mithin auch das daraus bereitete Pulver-Poliren. korn färbt ab und schmutzt, beim Transport scheuern die Körner sich einander ab und geben Staub, was nie ohne Aenderung der Mischung vor sich geht. Aus diesem Grunde pflegt man wenigstens bei allen besseren Pulversorten, beim Jagd- und Scheibenpulver, bei den meisten Militärpulvern (in Oesterreich, Preussen, England, Belgien, der Schweiz z. B., nicht aber in Frankreich und Russland) das gekörnte Pulver zu poliren. Dabei nimmt die Oberfläche der Körner einen ziemlich lebhaften Glanz an und verdichtet sich. Zu le Bouchet in Frankreich z. B. ergab sich die Zunahme in der Dichte der Körner wie folgt:

	unpolirt — 4 Stunden — 8 Stunden — 20 Stunden — 42 Stunden polirt
Dichte:	0,810 0,833 0,846 0,869 0,893

Durch die vermehrte Dichte verliert das einzelne Korn etwas an Entzündlichkeit, folglich die Ladung auch an Kraft, aber die Vortheile der Reinlichkeit, Haltbarkeit, des verminderten Anziehens von Feuchtigkeit sowie die Sicherheit gegen Entmischung überwiegen weit. Zum Poliren genügt es, das Pulver so in Bewegung zu setzen, dass die einzelnen Körner in noch etwas feuchtem Zustande aneinander reiben. In Holland pflegte man Graphit zuzusetzen, der zwar den Glanz vermehrte, aber als dichte schwer verbrennliche Kohle auf Kosten der Entzündlichkeit. Weniger ist dies der Fall bei dem ungemein fein zertheilten Graphit nach der Methode von Brodie*). Nach Abels Beobachtungen in Waltham Abbey ergab sich die Wurfkraft des Pulvers:

Unpolirtes	353 Fuss
Mit gewöhnlichem Graphit polirt	295 „
Mit Brodies Graphit polirt	327 „

In sofern das Poliren des Pulvers nur eine Verdichtung der Oberfläche der Körner zur Folge hat, erklärt sich warum verschiedene aus ein und demselben Pulverkuchen bereitete polirte Pulversorten um so dichter ausfallen, je feinkörniger sie sind.

Die Erfahrungen über das Körnen des Pulvers, namentlich über den Vortheil der eckigen Form der Körner, gaben an die Hand, dass es wesentlich die Zwischenräume zwischen den Körnern sind, welche eine raschere Fortpflanzung des Feuers und eine grössere Wirksamkeit bedingen, als bei Pulverstaub und bei dichter Pulvermasse in gröberen Stücken. Jene Erfahrungen weisen aber auch darauf hin, dass die Zwischenräume des gekörnten Pulvers, selbst der feineren Sorten, das erforderliche Mass überschreiten. Diese Betrachtungen führten schon 1852 Paolo di San Roberto auf den Gedanken, das gekörnte Pulver bei der Anfertigung

Pressen des
gekörnten
Pulvers.

*) Mit chloresurem Kali und Schwefelsäure bis zum Aufhören der Entwicklung der chlorigen Säure erwärmt, dann den gewaschenen Graphit trocken erhitzt.

Pressen des
gekörnten
Pulvers.

von Patronen einer nachträglichen Pressung bei der Siedhitze des Wassers zu unterwerfen. Diese Temperatur, bei der sich das Pulver noch lange nicht entzündet, ist dem Schmelzpunkt des Schwefels (111° C.) so nahe, dass dieser einigermassen erweicht, die Körner sich abflachen und fest aneinander haften, während die Zwischenräume, ohne gänzlich zu verschwinden, sich nach Massgabe des Druckes vermindern. Die so gepressten Patronen bilden Pulvercylinder von dem Kaliber des Feuerrohrs, sind so fest, dass sie beim Niederfallen auf der Erde nicht zerbrechen, viel transportfähiger, bedürfen keiner Papierhülse, sind trockner als Kornpulver, halten sich auch trockner und können um die Feuchtigkeit ganz abzuhalten mit Collodiumlösung gefirnisst werden. Das aus Körnern gepresste Pulver besitzt bei gleichem Gewicht eine gleichmässiger und grössere Wurfkraft, gewährt also für gleiche Wurfkraft eine Ersparnis an Pulver. Der Grad der Pressung, d. h. die Dichte die man der Patrone als solche geben oder das Mass bis zu welchem man die Zwischenräume zwischen den Körnern vermindern muss, ist entscheidend und für jede Pulversorte besonders zu ermitteln; für französisches Jagdpulver z. B. so, dass sein Volum von 3 auf 2 zurückgeht. Doremus und Budd, welche für dieses Verfahren im Jahre 1863 ein Patent für die Vereinigten Staaten nahmen, stellen Patronen her von verschiedenen Graden der Entzündbarkeit, für 6 Pfänder z. B. aus der Ladung von $1\frac{1}{4}$ Pfd. Pulver bei 300 Ctr., bei 400 Ctr. und bei 500 Ctr. Druck.

Materialien.

Der Salpeter.

Für das gewöhnliche Schiesspulver wird nur Kalisalpeter angewendet und zwar raffinirter (vergl. S. 151). In Frankreich darf der raffinirte Salpeter höchstens noch 3 Tausendtel Chlorüre enthalten; in Preussen darf 1 Loth aufgelöster Salpeter keine deutliche Trübung mehr geben mit salpetersaurem Silber, an anderen Orten nach 24 Stunden eine kaum sichtbare, oder doch nicht mehr, als das beim Raffiniren gebrauchte Wasser geben würde. Zu Waltham Abbey in England darf auf Zusatz des Silbersalzes gar keine Reaction mehr erfolgen. — In der Regel verwendet man den Salpeter, sowie er vom Raffiniren kommt, in Gestalt von Krystallmehl. Zuweilen (so in Waltham Abbey) erhält man den raffinirten Salpeter zu Broden geschmolzen. Es geschieht dies des bequemen Transports wegen. Obwohl man dann diesen Salpeter auf's Neue zerkleinern muss, so gewährt das Schmelzen doch den Vortheil eines trockenen Materials, indem dabei allein dem Krystallmehl anhaftende Feuchtigkeit ausgetrieben wird.

Der Schwefel.

Rohschwefel ist wegen der beigemengten unverbrennlichen Theile gar nicht, von den Producten der Raffinerie nur der Stangenschwefel anwendbar. Man setzt ihn theils ohne weitere Vorbereitung zu, theils nachdem man ihn geschmolzen und längere Zeit in ruhigem Fluss gehalten: die etwa noch vorhandenen Unreinigkeiten setzen sich dann am Boden des Schmelzgefässes ab und werden entfernt, indem man die untere Kruste nach dem Erkalten abschlägt. Schwefel aus Kiesen gewonnen, ist, weil zu unrein, namentlich zu arsenhaltig, von der Benutzung ausgeschlossen. Zu Pulver dienender Schwefel soll keine Asche hinterlassen und als einfaches sicheres Kennzeichen seiner Reinheit eine reine, frische schwefelgelbe Farbe besitzen und vollständig in heissem Terpentinöl sich auflösen. Hellgelbe oder röthliche Farbe beweist Arsengehalt, der auch im Terpentinöl als ungelöster Bodensatz zurückbleibt. — Schwefelblüthen sind wegen ihres Gehaltes an Schwefelsäure und schwefliger Säure nicht anwendbar, weil das Auswaschen dieser Säuren bei unsicherem Erfolge mehr Mühe und Kosten verursacht, als das Pulvern des Stangenschwefels.

Die Kohlen.

So leicht es ist, Salpeter und Schwefel von richtiger Beschaffenheit herzustellen, so vielfach und sicher die Kennzeichen sind, die dabei leiten, ebenso schwierig ist die Beschaffung einer guten Pulverkohle. Ein brauchbares Material liefert nur die Holzkohle. Ihr Werth ist durch die Reinheit, durch die Gleichförmigkeit und durch den Grad der Entzündlichkeit bedingt, welche wiederum von der botanischen Art der Pflanze oder des Holzes, den zur Verkohlung verwendeten Theilen derselben und sehr wesentlich von der Art der Verkohlung abhängen.

Verschiedenheit der Kohlen.

Man hat sich zu erinnern, dass die näheren Bestandtheile der Pflanzen Kohle von sehr ungleicher Beschaffenheit liefern. Kohle von Gummi, Stärke, Eiweiss, mit dem sechsfachen Gewicht Salpeter gemengt, verpuffen gar nicht, Zuckerkohle damit gemengt siebenmal langsamer als Kohle vom Hanfstengel, über dreimal so langsam als Kohle vom Faulbaum u. s. f. (Prout). — Umgekehrt liefern Hanf, Flachs, Baumwolle, ungeleimtes Papier eine sehr entzündliche, mit Salpeter rasch verbrennende Kohle. Die Kohle von Zucker, Stärke, namentlich stickstoffhaltigen Substanzen ist sehr dicht und darum sehr schwer verbrennlich, die der Cellulose oder von Pflanzentheilen, die vorzugsweise daraus bestehen, leicht und locker, um so mehr, je loser das Gewebe derselben. Diejenigen Theile der Pflanzen, welche reich sind an Stoffen wie Stärke, Gummi, Zucker, Eiweiss, geben daher eine dichte und schlechte Kohle, die holzigen, an Cellulose reichen Theile, die schon um 5 Proc. mehr

Verschiedenheit der Kohlen.

Kohlenstoff enthalten, allein eine brauchbare Kohle. Man wählt daher nur Stamm- oder Astholz und verkohlt dieses stets frei von Rinde. Ein weiterer Grund für diese Wahl ist der Gehalt an unverbrennlichen Theilen oder Asche, welche bei den Blättern des Kirschbaums z. B. 25mal, bei der Rinde neun- bis elfmal soviel beträgt als bei dem Holzkörper. Feste und dichte Hölzer, wie Buchsbaum z. B., geben eine dichte schwerer entzündliche und darum weniger geeignete Kohle als lockere; Hölzer, welche jahrringweise aus dichten und lockeren Schichten gebildet sind, wie die gewöhnlichen Nadelhölzer, eine zu ungleiche Kohle. Man wählt darum in der Praxis nur weiche leichte Hölzer von möglichst gleichförmigem Gewebe und befreit sie vor der Verkohlung von der Rinde. An einigen Orten wählt man das Holz von Linden, Weiden, Pappeln, Kastanien, Spindelbaum, Haselstaude, am beliebtesten und gewöhnlichsten Erlen- und Faulbaumholz, letzteres namentlich für feinere Pulversorten. Auch die Stengel von Hanf sind angewendet worden und sollen eine sehr brauchbare Kohle liefern. Welcher Gattung man den Vorzug geben mag, so ist darauf zu sehen, dass man nicht zu altes aber doch völlig ausgebildetes Holz wählt, am besten Zweige von 1 bis 2 Zoll Stärke. Nicht bloss die Beschaffenheit der Kohle hängt von der botanischen Art der Hölzer ab, sondern auch die Ausbeute. Von 72 verschiedenen bei 150° getrockneten Holzarten erhielt Violette durch Verkohlung bei ein und derselben Temperatur von 300° C. 30 bis 46 Proc. (in einem Fall sogar über 62 Proc.) Kohle; von Rosskastanie 36, von Erle und Weide 34, von dem Holze der zahmen Kastanie 31 Proc. Dass auch verschiedene Theile desselben Baumes ungleiche Mengen Kohle geben, beweist der Versuch mit der Pappel; die Wurzel gab unter obigen Umständen 41, das Stammholz nur 31 Proc. Kohle.

Einfluss der Kohlun-
gmethode.

Was die Verkohlungsmethode anbelangt, so kommt es dabei auf mehrere Stücke an: auf die Höhe der Verkohlungstemperatur, auf die Gleichmässigkeit dieser Temperatur, auf die Vermeidung von Theerkohle, endlich auf Einmischung von Verunreinigung namentlich mit Sand, welche durch Erzeugung von Funken Gefahr bringen können. — Wie man weiss, ist der durch trockne Destillation aus Holz, Steinkohle etc. erhaltene Theer, für sich einer nochmaligen Destillation unterworfen, keineswegs seinem ganzen Umfang nach flüchtig, er hinterlässt vielmehr, wenn man zuletzt bis zur Rothglühhitze geht, eine sehr dichte, sehr schwer verbrennliche, kokeartige Kohle. Wenn daher bei der Verkohlung des Holzes im Innern des Destillationsraumes Theertropfen auf das Holz oder die schon gebildete glühende Kohle fallen, so zersetzen sie sich auf denselben unter Hinterlassung jenes dichten kohligen Rückstandes, der die Güte des Productes wesentlich beeinträchtigt.

Die Kohlen von hoher Verkohlungstemperatur absorbiren zwar weniger Feuchtigkeit aus der Luft und leiten die Wärme weit besser, sind dagegen aber auch ungleich dichter und schwerer entzündlich, als die von niederer Verkohlungstemperatur. Violette fand bei den

Verkohlungsrückständen von Faulbaume die nach 3 Monaten absorbierte Feuchtigkeit in Procenten und das specif. Gewicht (unter Ausschluss der Zwischenräume) für verschiedene Verkohlungstemperaturen wie folgt:

Einfluss der
Kohlungs-
methode.

Verkohlungs- temperatur.	150°	190°	210°	250°	290°	310°	330°	432°	1023°	1250°	1500°
Absorbierte Feuchtigkeit	21	—	—	7	—	—	6	4	—	—	2
Specif. Gewicht	1,507	1,470	1,457	1,413	1,406	1,422	1,500	1,709	1,841	1,862	1,869

ebenso die Temperaturen bei welchen sich unter verschiedenen Hitzgraden dargestellte Kohlen an der Luft entzünden:

Temperatur der	Verkohlung	260° bis 280°	290° bis 350°	432°	1000° bis 1500°	Schmelzpunkt des Platins
	Entzündung	340° bis 360°	360° bis 370°	400°	600° bis 800°	Schmelzpunkt des Kupfers

Die Dichte der Verkohlungsrückstände nimmt also mit steigender Temperatur anfangs ab, erreicht bei etwa 300°C. ihren geringsten Werth und steigt von da an rasch, während die zur Entzündung an der Luft erforderliche Temperatur stetig zunimmt. Während bei 430°C. und darunter dargestellte Kohlen den Salpeter, wie bereits weiter oben angeführt, schon bei 400°C. zersetzen, thun dies die Kohlen von der Zersetzungstemperatur von 1000°C. und darüber erst bei der dunklen Rothglühhitze.

Die Verkohlungsrückstände von zunehmenden Zersetzungstemperaturen stellen anfangs nur ein gebräuntes mässig zersetztes Holz dar und gehen unter fortwährendem Dunklerwerden der Farbe bis ins tiefe Schwarz, unter steter Abnahme des Gewichtes, also der Ausbeute, aber stark zunehmendem Gehalt an reinem Kohlenstoff, stufenweise durch eine Reihe von Zwischenproducten in einen zuletzt fast nur aus diesem Element bestehenden auch bei dem Schmelzpunkt des Platins nicht weiter veränderlichen Rückstand über. Die bei der Temperatur von 250° bis 270° erzeugten Rückstände sind für technische Zwecke unbrauchbar; die zwischen 270° und 330° erzeugten sind die von ihrer Farbe sogenannten Rothkohlen (Bd. I, Abthl. I, S. 218) deren Substanz sich noch mehr oder weniger in Aetzkali auflöst; die bei wenigstens 340° und darüber erzeugten sind die in Aetzkali ganz unlöslichen Schwarzkohlen. Wenigstens verhält es sich so für das Faulbaumholz, für welche diese speziellen Temperaturgrenzen von Violette ermittelt wurden. Für die Schiesspulverbereitung sind die äussersten Glieder der Reihe nach

Beschaffen-
heit der
Kohlen.

beiden Seiten weit weniger geeignet als die mittleren, d. h. als die Rothkohlen von hoher und die Schwarzkohlen von niederer Verkohlungstemperatur.

Die in der Pulverfabrikation gebräuchlichen Wege der Verkohlung sind: Meiler, Gruben und Kessel; Oefen mit und ohne Cylinder; endlich Verkohlung mit überhitztem Wasserdampf.

Verkohlung
in Meilern;

Die Verkohlung in Meilern sollte eigentlich von der Pulverfabrikation ganz ausgeschlossen sein, weil sie niemals eine sandfreie Kohle geben kann. Sie findet sich daher nur noch äusserst selten, in Achenthal (Tyrol) z. B. zu Erlenkohle für ordinäres Sprengpulver. Auch die

in Gruben;

Grubenverkohlung ist so gut wie ganz verlassen. Die Gruben hatten für eine Beschickung von 20 Ctr. Holz 1½ Meter Tiefe bei etwa 3 Meter Weite und waren mit Backsteinen ausgekleidet. Das in Bündel zusammengebundene Kohlholz schichtete man regelmässig und zwar so in der Grube ein, dass eine Zündgasse zum Anzünden blieb. Während des Niederbrennens sinkt das Holz stark zusammen, die Grube wird zur Hälfte leer; man trug daher eine zweite Beschickung von Holz auf die Gluth der ersteren. Wenn auch diese abgeflammt und die Grube hinreichend mit Kohlen gefüllt war, legte man nasse Wollendecken auf und schaufelt Sand darüber. Nach drei bis vier Tagen sind die Kohlen abgekühlt und können herausgenommen werden. — Die Oefen deren man sich früher neben den Gruben bediente, gleichen den älteren Kokeöfen. Sie sind mit flacher Sohle von einem Tonnengewölbe überspannt, und mit zwei gegenüberstehenden Thüren versehen. Anfangs beim Anzünden der Holzbeschickung sind beide geöffnet. Hat das Feuer aber gehörig um sich gegriffen, so schliesst man eine davon; die andere, durch welche man angezündet hat, bleibt noch für den abziehenden Rauch und dafür offen, dass man zu dem Holz mit dem Schüreisen gelangen und diejenigen Theile, welche nicht mehr mit Flamme brennen, nach hinten schieben kann. Wenn die Flamme zu erlöschen beginnt, so schliesst man auch die zweite Thüre, um die Gluth zu dämpfen. Die Kohlen können alsbald gezogen und in Blechbüchsen gelöscht werden.

in Oefen;

in Kesseln.

Meiler, Oefen und Gruben geben nur Schwarzkohle gewöhnlicher Art und geringe Ausbeute. Eine Vervollkommnung der Grubenverkohlung ist die Verkohlung in eisernen Kesseln mit dicht schliessendem Deckel. Die Kessel haben den Mangel eines ungleichen Ganges der Kohlung und ungleichförmigen Productes mit den Meilern und Gruben gemein, auch den Zeitaufwand und die schlechte Ausbeute (16 bis 17, höchstens 20 Proc. des Holzes), aber sie geben keinen Anlass zur Einmischung von Sand und dergl. Schädlichkeiten. Bei allen drei Arten von Kohlung ist es immer unerlässlich, die unvollkommen verkohlten Stücke auszulesen und überhaupt zu sortiren; auch die besten Stücke sind immer stärker verkohlt, als zweckentsprechend.

Violette, der die in Kesseln bereiteten Kohlen französischer Pul-

vermählen zu Angoulême, le Bouchet, Metz, St. Chamas, St. Medard, St. Verköhlung
Ponce, Vonges und Esquerdes untersucht hat, fand darin den in Kesseln.

Kohlenstoff	Wasserstoff
zwischen 73,96 und 83,03,	zwischen 2,98 und 3,62,
Sauerstoff	die Asche
zwischen 12,09 und 22,57,	zwischen 0,47 und 1,64 Proc.

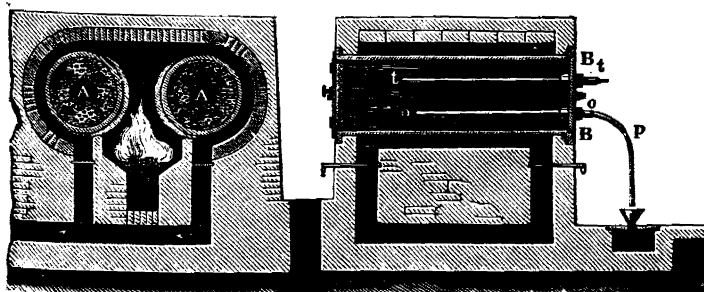
wechselnd; die Unterschiede sind wohl auch zwischen den Kohlen ein und derselben Pulverfabrik sehr beträchtlich.

In der Erkenntniss, dass die Verköhlung in Kesseln nicht bloss ein sehr ungleiches, sondern auch ein in der Verköhlung zu weit getriebenes Product liefert, ging man zur Verköhlung in geschlossenen cylinderförmigen Gefässen von Eisen über, welche eine vollkommene Leitung des Processes, also auch die Möglichkeit gewähren, mit der Zersetzung des Holzes auf denjenigen Punkt der für die Pulverfabrikation am besten geeignete Rothkohlen stehen zu bleiben. Die „destillirte Kohle“, wie man dieses Product in den Pulvermühlen zu nennen pflegt, ist seitdem für die feinere Pulversorte so gut wie ausschliesslich verwendet worden. Wenn man nicht in Fehler einer zu ungleichen Köhlung zurückfallen will, so darf man den Cylindern keine zu grosse Weite geben, weil sonst die Hitze nicht mehr auf das in der Mitte liegende Kohlholz gehörig wirken kann. Eine Weite von $\frac{2}{3}$ bis 1 Meter ist erfahrungsmässig die richtige. Die Länge hat auf den Gang der Köhlung wenig Einfluss und richtet sich mehr nach dem Holz; sie beträgt meist 2 Meter, zuweilen nur die Hälfte, je nachdem man ein oder zwei Holzlängen, die gewöhnlich 1 Meter ist, einschiebt. Immer muss die Länge der Cylinder einige Zoll grösser sein als die des Holzes.

Die Cylinder sind von Gusseisen oder Eisenblech und, wie aus in Cylindern.
Fig. 53 und Fig. 54 ersichtlich, so eingemauert, dass sie paarweise, (oder

Fig. 53.

Fig. 54.



auch zu je dreien wie in Waltham Abbey) von einer gemeinschaftlichen Feuerung geheizt werden. Der Zug geht zwischen den Cylindern A auf-

Verkohlung
in Cylindern.

wärts, dann um jeden einzelnen herum abwärts durch die mit Schiebern versehenen Füchse in den Canal nach dem Kamin. Auf der Seite der Feuerung sind die Cylinder mit Thon beschlagen, damit sie nicht zu früh durchbrennen und sich gleichmässiger erhitzen. An beiden Enden sind sie mit Deckeln geschlossen, welche mit Lehm verstrichen oder besser (wie zu Waltham Abbey) so passend gemacht werden, dass sie gar keinen Kitt bedürfen und die Kohle von schädlichen Einmischungen frei bleibt. Der Deckel *B* ist mit vier Oeffnungen versehen; die Oeffnung *o* dient zum Einsatz des Kupferrohres *p*, welches die flüchtigen Producte nach *C* abführt. Die drei anderen Oeffnungen dienen zum Probeziehen; zu dem Zweck werden eigene Stücke Holz, gerade Stäbe, in Blechröhren *tt* oder besser in röhrenförmige Hüllen von Draht eingeschoben und die Mündung in *B* verschlossen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass bei gehörig lufttrockenem Holz recht gleicher Beschaffenheit und allmäliger Steigerung der Temperatur, der Gang aus der Natur der flüchtigen Producte hinreichend sicher beurtheilt werden kann und jene Proben ganz entbehrlich sind. Die Einrichtung, wie sie z. B. in Waltham Abbey gebräuchlich, wo man das Holz in eine bewegliche Trommel von Schwarzblech schichtet und diese dann in die feststehenden Cylinder einschiebt, empfiehlt sich sehr durch Bequemlichkeit, namentlich auch beim Entleeren der Cylinder. Die kleineren Cylinder fassen etwa 60 Kilogrm., die grossen etwa 100 Kilogrm. Holz. Zur Feuerung der Cylinder ist jeder Brennstoff brauchbar, Torffeuer aber wegen der gleichmässigen Hitze vorzuziehen. Gewöhnlich leitet man die bei der Destillation entwickelten brennbaren Gase ins Feuer unter die Cylinder, um sie ebenfalls als Brennstoff zu verwerthen.

Anfangs treten nur wässerige und saure Dämpfe auf; von etwa 300° an ein immer dichter werdender gelber oder gelbbrauner Rauch, der mit rother russiger Flamme brennt; zugleich nehmen die flüchtigen Producte an Menge zu. Diese Erscheinungen dauern einige Zeit fort, die russige Flamme wird durchsichtiger, geht allmälig ins Violette, dann ins Weissgelbe über. Zuletzt, wenn die Periode der lebhaften Zersetzung vorüber ist, mindern sich die flüchtigen Producte, der anfangs neblige Gasstrom wird allmälig klar, seine Flamme wird durchsichtiger, blässer, bis sie zuletzt endlich völlig erlischt, Theer und Holzessig hören auf zu fließen. In einigen Anstalten fährt man mit Feuern fort bis die Flamme der Destillationsgase violett erscheint, in anderen bis sie hell weissgelb erscheint und kein Theer mehr kommt. Dieser Zeitpunkt tritt nach 6 bis 7 Stunden ein und man erhält dann Rothkohlen. In noch anderen Fällen geht man bis zum Erlöschen der Flamme, was nach 10 bis 12 Stunden erfolgt, und erhält dann Schwarzkohlen. Ist die Destillation beendet, so entfernt man das Feuer vom Roste, schliesst die Feuerzüge mit den Schiebern und lässt 16 bis 24 Stunden abkühlen. Nach Ablauf dieser Zeit raumt man die Kohlen in Blechkasten mit dicht schliessendem Deckel zum völligen Erkalten. Wo man bewegliche Blechtrommeln anwen-

det, werden diese aus den Cylindern herausgenommen und der Inhalt in die Blechkasten gestürzt.

Verkohlung
in Cylindern.

Das dem Auftreten der violetten Flamme entsprechende Product ist eine chocoladebraune Rothkohle, in dünnen Stücken biegsam, weich und sammtartig im Anfühlen, von ebenem glatten Bruch, dumpfem Klang, brennt mit bräunlichgelber Flamme und löst sich fast gänzlich in Aetzkali. Faulbaumholz giebt davon etwa 40 Proc. — Das Product der Destillation bis zum Aufhören des Theers bildet lange stumpfkantige, feste, glatte Stücke mit vielen Querrissen, aber ohne Längsrisse, zeigt die volle Structur des Holzes, aber keinen splittrigen Bruch, ist leicht zerreiblich, von dunkler Schieferfarbe, giebt auf blauem Papier einen dunkel schwarzbraunen Strich und brennt ruhig, rauchlos mit kleiner blauer oder gelblicher Flamme, ist also ebenfalls noch zu den Rothkohlen zu zählen. Man rechnet 26 bis 30 Proc. von Faulbaumholz. In der Dresdener Pulverfabrik erzielte man im Mittel z. B. 27,4 Proc. von Faulbaum- und 26,2 von Erlenholz (Kahl). Solche Kohle von 28 Proc. Ertrag verlor beim Glühen im Wasserstoffstrom 11,5 Proc., bei einem anderen Versuch 14,7 Proc. ihres Gewichtes (Marchand).

Bei der Destillation des Holzes bis zum Erlöschen der Flamme ist das Product klingend, unlöslich in Aetzkali, mehr blauschwarz, also wirkliche Schwarzkohle, und beträgt etwa 20 bis 25 Proc. des Faulbaumholzes.

Frisch bereitete oder frisch geglühte Kohle absorhirt bekanntlich in reichlicher Menge Gase und erwärmt sich durch Verdichtung derselben. Die Erwärmung kann unter Umständen, namentlich wenn die Kohlen gehäuft liegen, bis zur Entzündung steigen. Es ist daher eine gewöhnliche Vorsicht, die gewonnene Kohle, ehe man sie in den Magazinen aufspeichert, erst einige Tage an der Luft ausgebreitet liegen zu lassen.

In jedem Fall, ob man weiter oder weniger weit verkohlt, ist das Product von den verschiedenen Theilen immer ungleich. Violette rechnet, dass bei der Verkohlung in Cylindern bei 30 bis 33 Proc. Ausbeute, also nicht sehr hoher Temperatur, nur etwa $\frac{1}{3}$ Rothkohle gewonnen wird. Es entstehen an den heisseren Stellen Schwarzkohle, während zugleich ganz unvollkommen verkohlte Stücke oder Brände und Stücke sich vorfinden, die mit Theerkohle verunreinigt sind. Die Kohlen müssen daher sortirt, d. h. die beiden letzten unbrauchbaren Arten entfernt, von dem brauchbaren Reste was Rothkohle und was Schwarzkohle ist ausgelesen und für verschiedene Pulvergattungen aufbewahrt werden. Aber auch die brauchbaren Kohlen sind immer noch von verschiedener Beschaffenheit. In der Dresdener Pulvermühle ergab geschältes Faulbaumholz*) an den am wenigsten heissen Theilen des Cylinders eine Kohle von 77,8 bis 85,3 Proc. Kohlenstoff bei 9,2 bis 18,2 Proc. Sauerstoff, aber an den heissesten Stellen eine Kohle

*) Von 11,75 Proc. Wasser im lufttrockenen Zustande; getrocknet aus 49,63 Kohlenstoff, 5,83 Wasserstoff, 43,97 Sauerstoff und 0,57 Asche bestehend.

Verkohlung von 90,3 bis 92,2 Proc. Kohlenstoff bei 3,8 bis 6,1 Proc. Sauerstoff in Cylin- (Kahl). dern.

In den auserlesenen Rothkohlen verschiedener Fabriken zu Jagdpulver feinerer Gattungen fand Violette folgenden Elementarbestand:

zu Jagdpulver	in	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Asche
extrafein .	le Bouchet {	71,18	2,52	25,98	0,31
fein		74,01	2,65	22,35	0,51
.	Angoulême	70,38	2,65	26,49	0,48
extrafein .	Esquerdes {	72,10	4,34	22,71	0,87
fein		75,66	3,38	20,22	0,78

Frische Faulbaumkohle der Dresdener Pulvermühle nahmen in 2 bis 4 Tagen bei sehr trockenem Wetter 7,5 Proc., bei sehr feuchtem Wetter 10 Proc. ihres Gewichtes Feuchtigkeit und Gase auf. Eine solche Kohle scheint die aufgenommene Feuchtigkeit viel leichter wieder abzugeben als die permanenten Gase; eine Probe, welche in 100 Gew.-Thln. 6,98 absorbirte Stoffe enthielt, verlor in einem Strom trockener Luft von 150° C. 4,85 Proc. Wasser, behielt also 2,13 Gew.-Thle. der absorbirten Gase zurück, während sie ausserdem noch 0,69 Proc. Gase aus der heissen Luft aufnahm. Im getrockneten Zustand enthielt sie also 2,82 Proc. Gase, welche auch bei 170° C. noch nicht ausgetrieben wurden.

Die Verkohlung des Faulbaumholzes (von 10 bis 12 Proc. Feuchtigkeit) ergab in Esquerdes in Frankreich nach Violette folgende Ausbeute an Schwarz- und Rothkohle, mit dem zugehörigen Verbrauch an Brennstoff zum Heizen der Cylinder (sämmliche Zahlen beziehen sich auf 100 Gew.-Thle. Kohlholz):

Jahrgang	Holz zum Heizen	Ausbeute		
		Rothkohle	Schwarzkohle	Zusammen
1843	65,2	12,79	20,12	32,91
1844	77,0	16,39	14,89	31,28
1845	75,7	15,47	16,00	31,47
1846	93,8	12,07	20,25	32,32
Mittel	74,2	14,18	17,81	32,17

und kommen daher auf 100 Gew.-Thle. Ausbeute an Kohle beiderlei Art im Mittel 231 Kilogramm Holz zum Heizen der Cylinder.

Die Temperatur der Entzündung in der Luft fand Kahl für Faulbaumholzkohle 320° bis 360°, für Erlenkohle 333° bis 360° C. Die Erlenkohle ist dadurch vor Weidenkohle kenntlich, dass die Markhöhlen auf dem Querbruch nicht rund, sondern flachgedrückt erscheinen.

Durch Destillation des Holzes in den Cylindern hat man zwar mehr Sicherheit der Leitung und die Möglichkeit erreicht, ein weniger weit getriebenes Stadium der Kohlung festzuhalten, als bei den Kesseln, aber die Kohlung ist immer noch sehr ungleich und liefert neben der Rothkohle nicht unbeträchtliche Mengen von Schwarzkohle, was bei der Unmöglichkeit einer gleichförmigen Erhitzung der Cylinder und ihrer Beschickung ganz unvermeidlich ist. Zwar heben sich diese Verschiedenheiten durch das Sortiren der gewonnenen Kohlen und bei den einzelnen Sorten dadurch wieder auf, dass man grössere Mengen aus dem Vorrath auf einmal in Arbeit nimmt und die Verschiedenheit im Einzelnen durch Pulvern und Mischen ausgleicht; aber die Cylinderverkohlung liefert auch stets etwas Brände oder unvollkommen angekohltes Holz und durch Glanzruss aus dem Theer verunreinigte Kohle als Ausschuss und Abfall.

Zur Vermeidung dieser Fehler kam Violette im Jahr 1847 darauf, ein schon früher von Thomas und Laurent zur Wiederbelebung der Knochenkohle angewendetes Verfahren in der Pulverfabrikation für die Verkohlung zu versuchen. Es wurde zuerst zu Esquerdes in Frankreich, dann zu Wetteren in Belgien, später in Dresden u. s. f. in den Betrieb eingeführt. Diese Methode besteht im Wesentlichen darin, dass man das Holz in einen Strom von Wasserdampf zersetzt, welcher zuvor auf eine der Qualität der darzustellenden Kohle entsprechende Temperatur erhitzt ist. Diese Temperatur ist immer viel höher als die zur Bildung und zum Bestehen des Dampfes bei dem betreffenden Druck erforderliche, der Dampf ist daher überhitzter Wasserdampf. Er hat neben der Eigenschaft dem Holz den zur Kohlung nöthigen Hitzgrad zuzuführen auch noch andere nothwendige Eigenschaften: zunächst dass er sich gegen das Holz indifferent verhält, namentlich demselben keinen freien Sauerstoff bietet, in welchem es verbrennen könnte; dann dass die Theerdämpfe von dem das Kohlholz durchstreichenden Dampf im Augenblicke ihrer Entwicklung fortgeführt werden, mithin keine Glanzkohle bilden können. Zu letzterem Zweck muss der Dampf mit einer gewissen Geschwindigkeit durch das Kohlholz streichen und folglich eine gewisse Spannung besitzen. Nach der Erfahrung ist $\frac{1}{2}$ bis 1 Atmosphäre hinreichend.

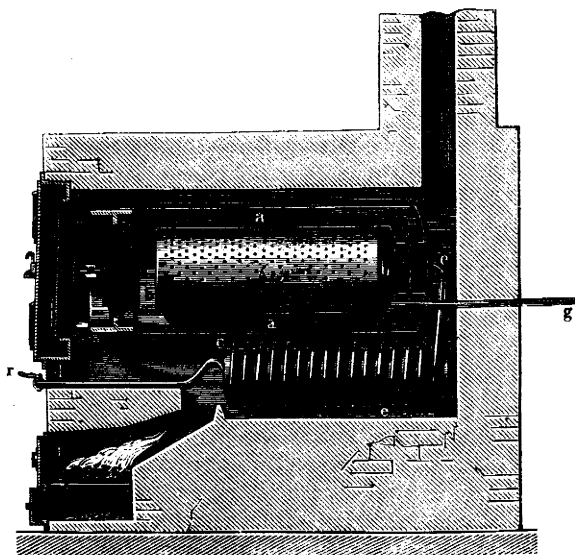
mit überhitztem Dampf.

Bei der Ausführung kommt es darauf an, dem Wasserdampf den erforderlichen Hitzegrad zu geben und in dem Verkohlungsraum ihm diese Temperatur möglichst durch Vermeidung jeder unnöthigen Abkühlung zu erhalten. In dem zu Esquerdes von Violette eingerichteten Ofen (Fig. 55 s. f. S.) ist das Kohlholz aus diesem Grunde von doppelten in einander eingeschachtelten Blechtrommeln umgeben und die Vor-

Verkohlung
mit über-
hitztem
Dampf.

richtung zum Verkohlen des Holzes in denselben Raum, über ein und derselben Feuerung mit dem Apparat zum Ueberhitzen des Dampfes

Fig. 55.



eingebaut, so dass die Abhitze von diesem jenem ersteren zu Gute kommt. Während jene Trommeln die Wärme im Innern zusammenhalten, hindert diese Anordnung die Abkühlung von aussen. Ueber die Feuerung *f* liegt das spiralförmig gewundene eiserne Rohr *c, c* zum Heitzen des Dampfes, der von einem Dampfkessel hergeleitet mittelst des Hahnes *r* zugelassen oder abgesperrt werden kann. Das in die Spirale eingelegte weite Rohr dient als Schutz gegen eine allzustarke Einwirkung des Feuers. Nachdem der Dampf in der Spirale die gehörige Temperatur angenommen hat, steigt er in dem hinteren Schenkel von *c* aufwärts nach dem Behälter mit dem Kohlholz. Dieser besteht aus der inneren, an einem Ende offenen Trommel *bb* und der äusseren Trommel *aa*, welche am hinteren Ende mit einem festen Boden, am vorderen Ende mit einem aufzuschraubenden schmiedeeisernen Deckel versehen ist. Der Destillationsraum ist mit doppelter gusseiserner Thür verschlossen. Das zu verkohlende Holz legt man in eine bewegliche Trommel von Drahttuch oder gelochtem Blech *A*, welche lediglich zur leichteren Füllung oder Entleerung des Ofens dient, und schiebt so die Beschickung (25 bis 30 Kilogr. Faulbaumholz) auf einmal in die Trommel *bb*. Der in den Boden der äusseren Trommel *aa* eintretende Dampf geht in dem Zwischenraum zwischen beiden Trommeln nach vorn und von da durch das offene Ende von *bb* in die Siebtrommel mit dem Holzeinsatz. Nach-

dem er durch die Zwischenräume des Holzes hindurch gegangen, dieses verkohlt und sich mit den empyreumatischen Producten beladen, zieht er schliesslich durch das im hinteren Ende von *bb* eingesetzte Kupferrohr nach den Verdichtern oder sonst ab.

Verkohlung
mit über-
hitztem
Dampf.

Ist der Dampfkessel geheizt und hat der Dampf die nöthige Spannung erreicht, so zündet der Arbeiter das Feuer für das Schlangenrohr *cc*, an, schiebt die Siebtrommel mit dem Kohlholz in *bb* ein, setzt den mit Thon bestrichenen Deckel der Blechtrommel *aa* auf und lässt nach etwa 10 Minuten, wenn der Thon hinreichend getrocknet ist, den Dampf zu. Von da an handelt es sich zumeist um die möglichst gleichförmige Erhitzung des Dampfes, also eine möglichst sorgfältige Regulirung des Feuers in *f*. Zur Beurtheilung desselben beobachtet man das Spiel der Flamme um das Schlangenrohr durch eine mit Glas verschlossene Schauöffnung bei *d*, und die Temperatur in der Verkohlungstrommel mittelst Metallen oder Legirungen von steigendem Schmelzpunkt. Diese Legirungen befinden sich in unten geschlossenen Röhren, die durch das Ofengewölbe in die Blechtrommel reichen. Um das Schmelzen von aussen sichtbar zu machen, stellt man auf die Legirung einen über das Rohr hervorragenden mit Knopf beschwerten Eisendraht; beim Schmelzen des Metalls sinkt der Draht daun ein. Nach etwa 1 Stunde schmilzt das Zinn und der abziehende Dampf giebt durch Farbe und Geruch die Beimischung von empyreumatischen Stoffen zu erkennen. Die Destillation ist nun im Gang. Nach weiteren anderthalb bis zwei Stunden, zeigt die Beschaffenheit der abziehenden Dämpfe das Ende der Verkohlung an. Die folgenden Verkohlungen bedürfen viel weniger Zeit, nur $\frac{1}{2}$ Stunde etwa, weil das Mauerwerk des Ofens nun heiss geworden. Man macht täglich sechs Operationen mit je 25 bis 30 Kilogr. Faulbaumholz, welche zusammen wenigstens 50 Kilogr. gute Kohle liefern. Dabei sind erforderlich in der Stunde bei $\frac{1}{4}$ Atmosphäre Spannung 20 Kilogr., bei $\frac{1}{2}$ Atmosphäre 24 Kilogr. und bei 1 Atmosphäre 45 Kilogr. Dampf, und gehen auf unter dem Dampfkessel, je nach der Dampfspannung, 80 bis 120 Kilogr. Steinkohlen. Unter dem Schlangenrohr werden verbraucht für jede Besckickung 15 bis 20 Kilogr. Brennholz oder 5 bis 6 Kilogr. Koke, d. i. auf 100 Kilogr. Pulverkohle 150 bis 200 Kilogr. Holz und 60 bis 80 Kilogr. Koke. Dieser Aufwand an beiderlei Art Brennstoff beträgt 8 bis 9 Francs an Werth, also kaum mehr als die entsprechende Verkohlung ohne Dampf, liefert aber ein viel werthvolleres Product. Der Betrieb zu Esquerdes mit Faulbaumholz von 10 bis 12 Proc. Feuchtigkeit lieferte im Jahre 1848 mit diesem Apparat für verschiedene Dampfspannungen folgende Ergebnisse:

Verkohlung
mit über-
hitztem
Dampf.

Span- nung des Dampfes	Verbrauch an:		Verkohltes Faul- baumholz	Ausbeuten an:			
	Steinkohle unter dem Dampf- kessel	Holz un- ter dem Schlan- genrohr		Rothkohle		Bränden	
Atmosph.	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.	Proc.	Kilogr.	Proc.
1/2	82 bis 85	9 bis 30	30	10,1 bis 11,3	33,8 bis 37,8	0 bis 0,7	0 bis 2,5
1	115 „ 122	9 „ 35	25	7,4 „ 11,2	29,8 „ 37,3	0	0
2	114 „ 122	15 „ 40	25	8,2 „ 9,8	32,8 „ 39,2	0 bis 2,3	0 bis 9,2

Im Durchschnitt des ganzen Jahresbetriebs also $36\frac{1}{2}$ Proc. Rothkohle und $1\frac{2}{3}$ Proc. Brände. Schwarzkohlen kommen nicht vor und die Rothkohle ist völlig frei von Theerglankkohle. Die Anfangsgeschwindigkeiten, welche in Frankreich die Jagdpulver mit gewöhnlicher Kohle im Probemörser erzeugen müssen, und diejenigen, die sie mit der neuen Kohle ergaben, verhielten sich wie folgt:

	Feines Superfeines	Extrafines Jagdpulver
Mit gewöhnlicher Kohle . . .	330 350	375 Meter in 1 Secunde
Mit der neuen Kohle . . .	356 358	382 „ „ „ „

Die für die Pulverfabrikation tauglichsten Rothkohlen sind die bei einer Temperatur des Dampfes zwischen 280° bis 350° C. erzeugten. Wenn man nach Violette die Verkohlungsretorte während des Durchleitens von heissem Dampf ebenfalls erhitzt (nicht bloss durch die abziehenden Gase der Feuerung zum Heizen des Dampfes erwärmt), so ist der Erfolg der Verkohlung bei mässigen Temperaturen ebenso wie ohne Dampf bei ganz hohen Temperaturen; wird die Retorte z. B. auf 450° C. erhitzt, so werden aus dem Holz durch den Dampf ebenso viele flüchtige Producte ausgetrieben wie sonst bei 1200° C. oder bei Weissgluth. Dies geht schlagend aus dem Ertrag an Kohlen und ihrem Elementarbestand hervor, wie ihn Violette bei Versuchen in kleinerem Massstab fand.

	Ausbeute	Kohlen- stoff	Wasser- stoff	Sauer- stoff	Asche
Allein mit heissem Dampf	28,2 bis 30,0 Proc.	76,81	2,74	19,93	0,53
		77,13	3,90	18,44	0,55
Dampf und Retorte erhitzt	19,1 bis 20,0 Proc.	89,94	2,68	5,85	1,54
		88,40	2,52	7,85	1,23

Kahl stellte zu Dresden in einem etwas abgeänderten Apparat, ebenfalls Kohlen mit überhitztem Wasserdampf dar und zwar bei höheren Temperaturen. Bei seinem Apparat lag der Verkohlungscylinder ausserhalb des zur Heizung des Dampfes bestimmten Schlangenrohres; der Zwischenraum zwischen beiden Blechtrommeln war mit Bimssteinstücken als schlechter Wärmeleiter ausgefüllt. Er leitete den Dampf mit 100° in das Holz und erhitze ihn im Lauf der nächsten Stunde auf den erforderlichen Grad. Steigert man die Temperatur noch langsamer, so wird die letzte Auskohlung ungemein erschwert und verzögert. Er erhielt aus lufttrockenem Faulbaumholz bei 350°C. ein zu den Schwarzkohlen zu rechnendes Product von 30,2 bis 30,4 Proc. des Gewichtes; bei 410° C. aus Faulbaumholz von 9 Proc. Wassergehalt 28,8 Proc., bei etwa 440° C. 26,6 Proc. Schwarzkohle. Der Elementarbestand dieser Kohlen ergab sich wie folgt*):

		Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Asche
Kohle bei	350° C.	{ 76,00	3,91	18,58	1,51
		{ 75,06	4,09	19,51	1,34
" "	410° C.	79,60	3,82	15,06	1,52
" "	etwa 440° C.	84,99	3,30	10,12	1,59

Erlenholz lufttrocken gab bei 350° C. 27,9 bis 30,3 Proc. Schwarzkohle. Die Entzündungstemperatur derselben betrug zwischen 340° bis 360° C., die der beiden ersten Kohlensorten obiger Zusammenstellung zwischen 300° und 340° C. Die erhaltenen Kohlen jeder Art waren in allen Theilen des Verkohlungscylinders von ganz gleicher Beschaffenheit, völlig frei von Glanzruss, weich und zerreiblich. Es geht aus dem Angeführten hervor, dass das Verkohlen mit Dampf nur an Rothkohle nicht aber an Schwarzkohle einen höheren Ertrag, in beiden Fällen aber ein ungleich reineres Product liefert, während die Kohlungskosten ungefähr gleich bleiben.

Die Rothkohlen sind weit leichter entzündlich und wirken auf eine raschere Verbrennung des Pulvers, von der man vielfach behauptet, dass sie den Läufen der Schiesswaffen nicht ungefährlich sei. Man wendet daher die Rothkohle fast nur zu feineren sogenannten Jagdpulvern an, hat aber für den Kriegsgebrauch fast allgemein das Pulver aus Schwarzkohle beibehalten.

Fabrikation.

Wie schon zu Eingang dieses Abschnittes hervorgehoben worden, ist es nicht ein bestimmtes Gemenge nach unveränderlichen Verhältnissen

*) Károlyi fand in aus Gewehr- und Schiesspulver abgeschiedener Kohle:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Asche
Gewehrpulver	82,90	2,99	12,14	1,97
Geschützpulver	81,20	2,86	13,60	2,32

von Salpeter, Schwefel und Kohle, welchem die explosive Kraft zukommt; diese Verhältnisse können im Gegentheil in ziemlich weiten Grenzen wechseln ohne dass diese Kraft verloren geht, wenn sie auch einige Abänderung erfährt. In der That setzt man das Pulver in der Praxis nach sehr verschiedenen Vorschriften zusammen, welche keineswegs aus theoretischen Betrachtungen und Berechnungen, sondern aus langer empirischer Erfahrung und Versuchen über den Einfluss der Mischung auf die Triebkraft hervorgegangen sind, dabei aber zugleich der Verschiedenheit des Materials (namentlich der Kohle), des Zwecks angepasst und äusseren Anforderungen der Wohlfeilheit u. s. w. gerecht werden müssen. Nach dem Zweck unterscheidet man: Jagd- oder Scheibepulver, die Militairpulver, zu denen das Musketen- und Kanonenpulver gehört, endlich das Sprengpulver für den Bergbau und das Ingenieurwesen. Sie unterscheiden sich hauptsächlich durch Sauberkeit und Ansehen, durch Sorgfalt der Herstellung und Billigkeit. Jagdpulver verlangen am meisten gutes Ansehen, feinstes und glattes Korn, welches nicht abschmutzt, lassen aber auch höheren Preis zu. Militairpulver verlangen ebenso gewissenhafte Arbeit, aber man hält um der billigen Herstellung willen weniger auf sauberes Ansehen; die Musketenpulver erhalten gröberes, das Kanonenpulver ganz grobes Korn. Vorwiegend ist die Rücksicht der Wohlfeilheit bei den Sprengpulvern, gegen welche die Forderungen des Ansehens und äusserster Sorgfalt bei der Bereitung um so mehr zurücktreten, als hier die Rücksicht auf Schonung der Feuerwaffen wegfällt. Nach Verschiedenheit des Zweckes und der Anforderungen ändern sich denn auch die Vorschriften. In Frankreich z. B. sind folgende für die verschiedenen Pulvergattungen üblich:

Jagdpulver mit				
	Schwarzkohle.	Rothkohle.	Musketenpulver.	Sprengpulver.
Salpeter	78	80	75	62
Schwefel	12	14	10,5	18
Kohle	10	10	12,5	20
	100 G.-Th.	104 G.-Th.	100,0 G.-Th.	100 G.-Th.

Folgende sind die Vorschriften für Militairpulver in einigen andern Staaten nach verlässigeren Quellen*):

*) Viele Angaben führen, man mag die Angaben auf 100 Gew.-Thle. Pulver oder 100 Gew.-Thle. Salpeter berechnen, nicht auf einfache Verhältnisse, sondern auf unwahrscheinliche Brüche; sie sind also wohl durch Umrechnen und Abschreiben verderbt.

	Württemberg	Kurhessen	Hessen-Darmstadt	Hannover	Belgien (Wet-teren)	England	Vereinigte Staaten	Oesterreich	Allgemeines.
Salpeter	75	73,33	73,66	71	75,0	76	76	76	
Schwefel	13,5	13,33	15,66	18	12,5	10	10	12,5	
Kohle	11,5	13,33	10,66	11	12,5	18	18	11,5	

Nach dem Abwiegen der Bestandtheile in den vorgeschriebenen Verhältnissen schreitet man zur eigentlichen Fabrikation. Diese hat jederzeit als Hauptaufgabe: eine möglichst vollkommene Zerkleinerung der Zuthaten, die innigste Mischung derselben und die möglichste Dichte der gewonnenen Pulvermasse. Als Neben- und Nacharbeiten schliessen sich an: das Körnen, Trocknen und, wo es erforderlich, das Poliren. Insofern alle drei Bestandtheile feste Körper sind, setzt die Wirksamkeit des Pulvers voraus, dass auch das kleinste Theilchen Salpeter ein Theilchen Schwefel und Kohle bei der Entzündung neben sich findet, damit die Zersetzung durch die ganze Masse allseitig erfolgen kann; die Wirksamkeit setzt also die innigste Mischung und diese wieder die feinste Zerkleinerung der Zuthaten voraus.

So unerlässlich für Pulverfabrikation jeder Art die dreifachen Arbeiten des Zerkleinerns, des Mischens und des Verdichtens sich auch einander bedingen, so müssen sie doch keineswegs getrennt hintereinander vorgenommen werden; sie sind im Gegentheil in den meisten Fabriken mehr oder weniger mit einander verschmolzen. So geschieht nach der älteren Methode das Zerkleinern, Mischen und Dichten in einer Operation; heutzutage ist oft das Zerkleinern und Mischen verschmolzen und das Dichten für sich bestehend; manchmal sind alle drei Arbeiten getrennt. In demselben Sinn dienen auch die mechanischen Hilfsmittel bald allen drei Processen zugleich, bald nur zweien, bald nur einzelnen.

Die ältesten Maschinen der Pulverfabrikation sind die nur noch in der Schweiz üblichen Hämmer, nach Art der alten Papiermühlen, und die Stampf- oder Pochwerke; ihnen folgten die Kollermühlen mit stehenden Mühlsteinen nach Art der in den Oelmühlen gebräuchlichen und die Pulverisir- und Mischtrommeln mit Bronzekugeln.

Sowie zu den Hauptarbeiten, so werden auch zum Körnen verschiedene mechanische Hilfsmittel gebraucht. Am häufigsten nach der älteren Art Siebe. In dem ersten Sieb wird die gedichtete trockne Pulvermasse mit einem schweren Stück harten Holzes bewegt und dadurch gebrochen. Die anderen damit verbundenen Siebe

Allgemei-
nes.

scheiden die gebrochene Masse in das zu grobe Korn, in das Korn von richtiger gewünschter Grösse und in den Staub. Nach neueren Einrichtungen bedient man sich beim Körnen eines Systems von mit Zähnen besetzten Walzen, verbunden mit einem System von Sieben. Auf den Walzen wird die gedichtete Masse gebrochen, auf den Sieben das brauchbare Korn von dem groben und von dem Staub geschieden. Beim Körnen kommt es darauf an, die Pulvermasse möglichst vollständig zu Pulver von dem gewünschten Korn zu verwandeln, aber dabei die Bildung von Staub thunlichst zu beschränken*).

Zum Poliren des Pulvers dienen theils ähnliche Trommeln wie die zum Pulverisiren und Mischen aber ohne Bronzekugeln, theils hölzerne, meist mit Stäben durchzogene Tonnen, sogenannte Rollfässer. Glätte und Glanz wird theils durch die blosser Bewegung der Körner für sich, also durch blosser gegenseitige Reibung hervorgebracht, theils aber seltner durch Zusatz von Graphit. Ebenso ist die Dauer des Polirens oder der Grad der Politur den man dem Pulver giebt, für verschiedene Orte und Pulversorten verschieden. In Frankreich z. B. polirt man die *Poudre royal* und *poudre de Chasse fine* 24 Stunden, noch feinere Sorten 36 bis 48 Stunden, die allerfeinste selbst 60 Stunden lang. In England polirt man Jagdpulver 12 Stunden lang, in Belgien nur 5 Stunden.

Beim Trocknen wendet man, wo dies die Umstände und der Umfang des Betriebs zulassen, die freie Luft und den Sonnenschein an. Sonst und bei grösseren Betrieben künstlich gewärmte Luft, die entweder unmittelbar in Röhren durch eine Feuerung oder mittelbar durch Dampf geheizt wird. Man lässt den Dampf entweder einfach durch Röhren im Trockenraum circuliren, welche dann die darin enthaltene Luft erwärmen, oder man treibt die zum Trocknen bestimmte Luft durch Röhren, welche mit Dampf umgeben sind.

*) Im Gegensatz zu der Forderung einer unregelmässigen und eckigen Gestalt der Körner steht das eigenthümliche Verfahren des Körnens von Champy, welches früher in Bern und zu le Bouchet in Frankreich eingeführt, nur ganz runde Körner liefert, aber wenig mehr in Gebrauch sein dürfte. Die Vorrichtung bestand aus einer hölzernen, um eine hohle kupferne Achse drehbaren Tonne. In die hohle Achse strömt Wasser unter Druck ein und sprüht durch eine Brause in feinen Strahlen in die Beschickung aus. Diese besteht anfangs aus den zu kleinen Körnern wie sie von der vorhergehenden Operation übrig zu bleiben pflegen. Sind diese gehörig befeuchtet, so stellt man das Wasser ab und giebt eine Quantität staubförmige Pulvermasse in die Tonne. Bei der Bewegung derselben haftet diese nun an der feuchten Oberfläche der zuerst eingetragenen Körnchen. Wenn diese so im Allgemeinen die gehörige Grösse erreicht haben, siebt man das brauchbare Korn von dem Staub und den zu kleinen Körnern, welche zur nächsten Operation dienen. — Man sieht wohl, dass das Champy'sche Pulver nur Körner geben kann, die bei ungünstiger Form eine mangelhafte Dichte besitzen. Es ist auch insofern unpraktisch, als es staubförmige Pulvermasse voraussetzt, welche gerade die jetzigen Methoden der Pulverfabrikation nicht liefern.

Der Natur der Sache nach ist die Fabrikation des Pulvers stets mit grosser Gefahr von Explosion verbunden. Es ist bis jetzt nicht gelungen Explosionen ganz zu vermeiden, vielmehr sind alle Fabriken damit mehr oder weniger heimgesucht, wohl aber können sie durch geeignete Vorsichtsmassregeln seltener und weniger schädlich gemacht werden. Allgemein-
nus.

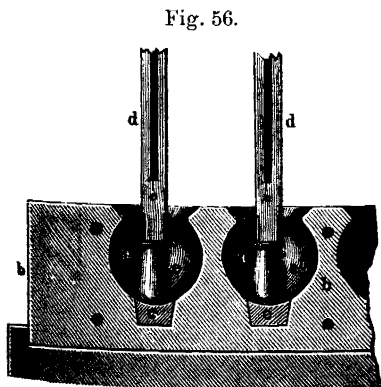
Dahin gehört: Entfernung der Anstalt von bewohnten Orten; Entfernung von Arbeiterwohnungen und anderen Gebäuden mit Feuerstätten auf wenigstens 400 Metern; von Telegraphenleitungen, welche bisweilen den Blitz zuführen, auf wenigstens 100 Meter; ferner Trennung des Betriebs in eine grössere Anzahl kleinerer auseinanderliegender Gebäude, um die Explosion möglichst auf diese isolirten Punkte zu beschränken; endlich möglichste Reinhaltung der Werkstätte, namentlich von Pulverstaub und verzetteltem Pulver, welche die Explosion gern veranlassen und ausbreiten, und von Sand und Metallen, welche damit Funken geben. Wechsel der Fussbekleidung u. s. w. sind daher fast überall vorgeschrieben. Die Erfahrung hat gelehrt, dass die verschiedenen Operationen sehr ungleich Gefahr bringend sind, das Trocknen wenig, die Zerkleinerung, namentlich die Arbeit auf Stampfwerken auffallend, obwohl die Masse angefeuchtet ist. Auf einer Tyroler Pulvermühle, wo man durch Heizen des Zimmers bei einem gewöhnlichen Bauernofen trocknet, ist in diesem Zimmer niemals seit 60 Jahren Explosion vorgekommen um so häufiger in den

Stampfwerken. In Waltham Abbey waren die vormalig gebräuchlichen Stampfwerke von unten mit verdecktem Mechanismus getrieben und unter Wasser zu setzen.

Einige Beispiele werden genügen, zu zeigen, wie man an einzelnen Orten und im Besonderen verfährt.

Die Stampfmöhlen sind eigentlich nur grosse durch Elementarkraft bewegte Mörser mit Keulen, wie man aus Fig. 56 ersieht. In einem schweren etwa zwei Fuss starken Balken *bb*, am besten von

Die Stampf-
mühlen.

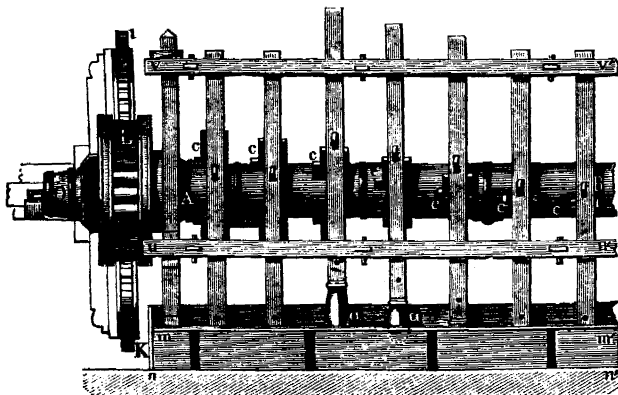


Eichenholz, sind bauchige Vertiefungen *aa*, gewöhnlich 6 bis 10 an der Zahl, von ungefähr $\frac{1}{2}$ Meter Tiefe bei 4 Decimeter Weite eingestemmt. Der Rand dieser Vertiefungen ist trichterförmig; in den Bodentheil, welcher den schweren Stempeln Querholz bieten und sich bald ausfasern würde, ist ein Stück Hirnholz *cc* eingelassen. Der Balken selbst ist mit Bändern und Bolzen verstärkt. Die Stempel sind 2 bis 3 Meter lange, etwa 1 Decimeter starke Hölzer *d*; oben in einem Schlitz sind die mit Schliessen festgekeilten Hebelatten angebracht; unten sind die Stempel mit Schuhen *e* aus einer bronzeartigen Legi-

in Stämpf-
mühlen. rung*) versehen, die mittelst eines Keils befestigt werden. Eisen ist von der Anwendung ausgeschlossen, weil es allzuleicht Funken giebt.

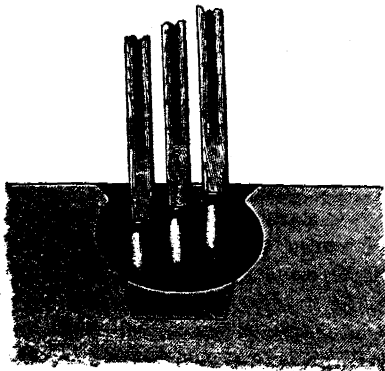
Als bewegende Kraft wird überall nur der Pferdegöpel oder das Wasserrad zugelassen; sie wirkt durch Vermittelung der Kammräder *l* und *L* auf die Welle *A B* mit den Hebadaumen *c, c, c* Fig. 57, welche in

Fig. 57.



die Hebelatte der Stempel eingreifen. Sie geben für jeden Umgang der Welle gegen 60 Schläge in der Minute bei 45 Centm. Hub. Das Gewicht der Stempel beträgt, je nach der Grösse der Mörser, 20 bis 40 Kilogrm., wovon je die Hälfte auf das Metall kommt, die Beschickung 8 bis 25 Kilogrm. Man pflegt die Arbeit nach der Anzahl der Schläge einzutheilen und daher häufig mit dem Stämpfwerk einen Hubzähler zu

Fig. 58.



verbinden. Diese Stämpfwerke dienen zu gleicher Zeit zum Zerkleinern, zum Mischen und zum Verdichten der Masse. — Neben den gewöhnlichen hier beschriebenen Stämpfen kommen in Tyrol z. B. auch solche wie Fig. 58 vor, mit drei Stempeln in einem Mörser.

Die Arbeit beginnt mit dem Eintragen der Kohle, die man um dem Verstäuben zu begegnen mit

*) Einige wenden eine Legirung von 18 Proc. Zinn mit 82 Proc. Kupfer, Andere 20 Proc. Zinn mit 80 Proc. Kupfer an. In Lautenthal am Harze bestand

Wasser, etwas weniger als ihr gleiches Gewicht, anfeuchtet. Nach etwa 1000 Schlägen (20 bis 30 Minuten) ist sie in einen zarten Teig verwandelt; alsdann stellt man die Stempel in Ruhe, streicht die an Stempel und Mörserrand hängende oder ausgeworfene Kohle in den Mörser zurück, fügt den Schwefel und Salpeter zu und lässt das Stampfwerk wieder an, indem man das Gemisch nochmals mit halb soviel Wasser wie vorher befeuchtet. Zuweilen giebt man Kohle und Schwefel zugleich auf und fügt, wenn diese fein geworden, den Salpeter hinzu. Zur Zerkleinerung der Zusätze und die Mengung derselben bis zum Grade, wo sie dem Auge als gleichförmige Masse erscheint, in welcher die einzelnen Stoffe sich nicht mehr unterscheiden lassen, ist verhältnissmässig nur kurze Zeit erforderlich. Die Hauptarbeit erfordert die Bearbeitung der Masse auf denjenigen hohen Grad der Zertheilung und Innigkeit der Mischung, welche ein gutes Pulver voraussetzt. Man sieht leicht ein, dass die Wirksamkeit der Maschine sehr wesentlich von der Consistenz der Masse abhängt. Ist sie zu dünn salbenartig, so können einzelne Theile wegspritzen, sie wird zu viel an den Seitenflächen der Mörser und Stempel haften. Ist sie zu steif, und trocken, so wird sie verstäuben, die Wirksamkeit der Stempel lähmen, die nicht mehr durchgreifen, sondern die Masse im Grund des Mörsers unbeweglich zusammenschlagen. Bei der richtigen Consistenz der Masse bildet diese einen Teig, der weder zu weich noch zu steif ist und an den Stempeln und Mörsern nur wenig anhaftet. Bei dieser richtigen Beschaffenheit, der Masse, die einem Wassergehalt von 7 bis 8 Proc. entspricht, erfolgt unter der Wirkung der Stempel und der stark bauchigen Form der Mörser eine regelmässige Kreisbewegung: die von dem Schlag breit gequetschte Masse steigt an den Wänden auf, löst sich durch die Neigung derselben allmähig los und fällt nach jedem Stempelhub in den Grund des Mörsers zurück, so dass die Pulvermasse, ihrem Hauptbestandtheil nach wenigstens, ununterbrochen ins Bereich der Stempel zurückkehrt. Wenn dies auch im Allgemeinen der Gang der Dinge ist, so machen sich doch alsbald Umstände geltend, die Theile der Masse diesem Kreislauf zu entziehen. Abgesehen davon, dass immer einiges am Rand der Mörser und der Aussenfläche der Stempel sitzen bleiben wird, kommt die Masse am Boden durch die Gewalt des Schlages in so innige Berührung mit dem Holz, dass sie dort einen festhaftenden Ueberzug bildet, der sich nach und nach zu einer unbeweglichen Kruste verdichtet. Aus diesem Grund und um sich der regelmässigen Beaufsichtigung durch die Arbeiter zu versichern, ist es allgemein üblich und als unerlässlich betrachtet, den Inhalt der Mörser in bestimmten Zeitabschnitten gegeneinander auszuwechseln. Man entleert den ersten in ein zur Seite stehendes Gefäss, schöpft den Inhalt des

In Stampf-
mühlen.

sie der Analyse zufolge aus 64,9 Proc. Kupfer, 19,3 Proc. Antimon, 11,1 Proc. Blei nebst 55 Proc. Nickel mit Eisen, eine Mischung, die sich jedoch sehr schlecht bewährt hat.

In Stamp-
mühlen.

zweiten in den leergewordenen ersten, den des dritten in den leergewordenen zweiten u. s. f. und giebt endlich die aus dem ersten Mörser herausgenommene Masse in den letzten Mörser. Dabei muss die festsitzende Kruste jedesmal ab- und der Mörser reingeschabt werden. So kann nichts von der Masse der fortgesetzten Zerkleinerung und innigen Mengung entgehen. In der Zwischenzeit arbeitet die Maschine für sich und man hat nur, wenn die Masse zu trocken wird und anfangen will zu stäuben, für die Ergänzung des verdunsteten Wassers zu sorgen. Zu Anfang lässt man die Auswechselungen öfter, jedesmal nach etwa 2000 Schlägen, später langsamer, etwa nach 4000 Schlägen sich folgen. Ein 6- bis 8maliges Wechseln genügt. Nach der letzten Umleerung lässt man die Stempel noch zwei Stunden mit vermehrter Hubhöhe ununterbrochen wirken, um die Pulvermasse gehörig zu dichten. Es sind zum Fertigmachen der Masse ungefähr 14 Stunden erforderlich, wovon vier auf die Zwischenarbeiten kommen. Die Masse empfängt während dieser Zeit 30- bis 64000 Stempelschläge.

Die Stampfwerke sind in höherem Grade, als man erwarten sollte, durch Explosionen unsicher. Es liegt dies theils in der kaum vermeidlichen Einmischung von Sandkörnern in die Masse, theils darin, dass sich die Kohle durch Absorption von Gasen erhitzt und die Hitze unter dem Schlag des Stempels bis zum Glühen einzelner Theilchen steigt; theils endlich, dass sich in dem Metall der Stempel nicht selten in der Grundmasse härtere Legirungen ausscheiden die mit dem Sand besonders leicht Funken bilden. Es ist daher eine allgemein übliche und sehr anzurathende Vorsicht, die Stampfwerke in kleinen Mühlen vertheilt anzulegen, so dass nur je 6 bis 8 Stempel unter einem Dache arbeiten. Auch legt man die Dächer leicht und lose auf die Umfangsmauern.

Das Revolu-
tionsver-
fahren.

Das in der Zeit der ersten französischen Staatsumwälzung aufgekommene Verfahren der Pulverfabrikation, das Revolutionsverfahren, wie man es nennt, hat zuerst die Pulverisir- und Mischtrommeln, sogenannte „Breih trommeln“, Fig. 59 und 60, eingeführt. Die Zerkleinerung und

Fig. 59.

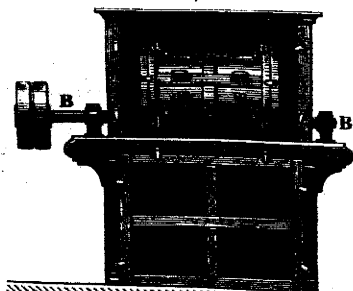
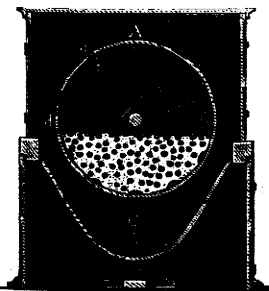


Fig. 60.



Mischung geschieht darin so, dass man die um ihre Achse drehbare Trommel mit dem Material und einer Menge kleiner Bronzekugeln beschickt und mit einer gewissen mässigen Geschwindigkeit umlaufen lässt. Die auf der Achse *B B* aufgezugene Trommel *A*, etwa 1 Meter weit und lang, ist entweder von Holz, also eine Art Tonne, inwendig mit Leder überzogen, oder sie ist bloss von Leder, welches man über ein walzenförmiges Holzgerüste spannt. Der Deckel *abcd* dient zum Eintragen und Entleeren der Beschickung. Um die Bewegung und Wirksamkeit der Bronzekugeln, deren Durchmesser 5 bis 10^{mm} beträgt, zu erhöhen, versieht man die innere Fläche mit hervorragenden Leisten *tt*. Die ganze Vorrichtung ist äusserlich mit einem Gehäuse aus Wachstuch umgeben, um das Stäuben zu verhindern, wenn die zerkleinerten Stoffe in den untergesetzten Trog *C* entleert werden.

Das Revolutionsverfahren.

Neben dem Verhältniss der Kugeln zur zu pulvernden Substanz kommt alles auf die Umdrehungsgeschwindigkeit an. Diese Geschwindigkeit darf, wie sich von selbst versteht, nur so gross sein, dass die Kugeln auf eine gewisse Höhe gehoben werden und von da unaufhörlich über die Leisten zurückfallen; im Gegentheil, bei übertriebener Geschwindigkeit würden sie vermöge der Schwungkraft unbeweglich an den Umfang angedrückt bleiben. Zu französischem Jagdpulver giebt man z. B. 18 Kilogr. Kohle mit 150 Kilogr. Bronzekugeln in die Trommeln, welche man damit, bei 30 Umdrehungen in der Minute, 12 Stunden umlaufen lässt. Nach Ablauf dieser Zeit fügt man den Schwefel (30 Pfd.) in Stangen dazu, welcher auf gleiche Weise zerkleinert und dabei zugleich mit der Kohle gemischt wird. — Zum Entleeren der Tonne nimmt man den Deckel ab und spannt ein Messingsieb an die Stelle der Füllungen *m* des Deckels *abcd*, welche dann zu unterst gekehrt wird. Auf diese Art fällt die Masse allein in den Trog und die Kugeln bleiben zurück.

Mit diesen Trommeln ist man im Stande die Kohle, in ein so feines Pulver zu verwandeln, dass es sich wie eine Flüssigkeit ins Niveau stellt.

Im Uebrigen schliesst sich das Revolutionsverfahren an das gewöhnliche an und ist also im Wesentlichen nur eine Beschleunigung im Pulverisiren und Mischen der ersten Stadien der Fabrikation.

In Preussen, wo man die Breih trommeln in der Fabrikation des Militairpulvers anwendet, pulvert man darin den Schwefel und den Salpeter, jedes für sich, zu 80 Kilogr. jedesmal mit 100 Kilogr. Bronzekugeln 3 Stunden lang. Dem Schwefel, der für sich nur schwierig fein wird, setzt man gleich anfangs etwas Salpeter zu. Die Trommel macht 10 Umdrehungen in der Minute. Bei der Arbeit in den Trommeln ist die Abnutzung der Bronzekugeln nicht unbedeutend; sie beträgt auf 100 Pfd. gepulverter Kohle z. B. 5 1/2 Loth.

Pulverfabrikation in Preussen. Zerkleinerung.

Die einzeln zerkleinerten Materialien kommen nun, abermals mit Bronzekugeln — 150 Kilogr. auf 100 Kilogr. Satz — in lederne Mengtrommeln von gleicher Geschwindigkeit wie die vorigen. Die feinertheilte Kohle zieht zwar an der Luft rasch Wasser an, aber der Satz

Mischung.

Fabrikation wird doch während der Arbeit nie so feucht, dass er an den Wänden
in. Preussen. anklebt und eine unvollkommene Mischung entstünde.

Verdichten. Nach der gehörigen Mischung des zerkleinerten Materials schafft man den Satz nach den Räumen, wo er weiter bearbeitet wird, zunächst in hölzerne Kasten zum Anfeuchten. Ueber dem Kasten befindet sich ein feingelochtes Rohr mit Hahn, in Verbindung mit einem Wasserbehälter. Durch Abwechselndes Besprengen und Durcharbeiten mit dem Spatel befeuchtet man die Masse soweit, dass sie sich zusammenballen lässt. Sie bedarf dazu etwa 10 Proc. Wasser. Diese Anfeuchtung ist die Vorbereitung zur Verdichtung der Masse durch hölzerne oder bronzene Walzen von $\frac{2}{3}$ Meter Durchmesser. Zwischen den Walzen geht ein Tuch ohne Ende über Rollen, welches den feuchten Satz auf der einen Seite zu, und auf der anderen Seite in Form eines festen, 6 bis 12^{mm} starken Kuchens abführt. Die Umdrehung der Walzen ist langsam, der Druck bedeutend, 20000 bis 25000 Kilogr., wobei die Dicke der auf das Tuch aufgetragenen Pulvermasse auf den vierten Theil ihres Betrags zusammengeht.

Das Körnen. Der Pulverkuchen, so wie er aus den Walzen kommt, wird mit einem hölzernen Hammer in Stücke zerschlagen und so in die Vorrichtung zum Körnen gebracht. Sie ist aus Sieben zusammengesetzt, von denen eine beliebige Anzahl, gewöhnlich 8, in einen gemeinschaftlichen Rahmen eingelassen und durch ihn mittelst eines Krummzapfens etwa so in Bewegung gesetzt werden, wie man Siebe mit der Hand schwingt. Die Zufuhr von zerschlagenem Pulverkuchen, das Körnen und die Abführung der Producte vom Körnen gehen bei diesem Apparat ununterbrochen vor sich. Jedes Sieb, Fig. 61 und 62 ist aus dreien

Fig. 61.

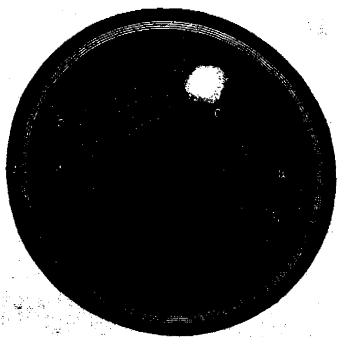
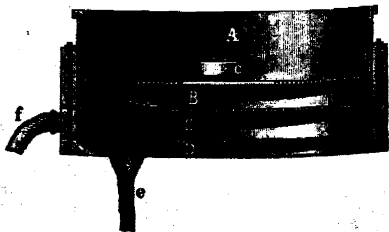


Fig. 62.



zusammengesetzt: aus dem Schrotsieb A zu oberst, worin die Masse in Körner gebrochen wird; aus dem Kornsieb B in der Mitte und

dem Staubsieb *C* zu unterst. Das Schrotsieb ist bei der Arbeit von oben bedeckt, und in den Deckel ein Schlauch mit Trichter befestigt, durch welchen der zerkleinerte Pulverkuchen eingetragen wird. Zugleich enthält das Schrotsieb eine Scheibe *c* von hartem Holz ungefähr linsenförmig, welche sich frei darin herumbewegt. Der Boden des Schrotsiebes ist von gelochtem Kupferblech. Setzt man den Apparat in Bewegung, so zerknickte die schwere über die Stücke des Pulverkuchens hingleitende Holzscheibe diesen in kleine Bruchstückchen, welche mit dem zugleich entstehenden Staub durch die Löcher des Kupferbodens hindurch in das mittlere oder Kornsieb fallen. Die Maschen dieses Siebs von Messingdraht lassen alles durch, was die Grösse des gewünschten Korns und weniger hat, also die feinen Bruchstückchen mit dem Staub. Das Grobe, was nicht durchfallen kann, wird durch zwei löffelförmig gebogene blechene Rinnen, welche vom Schrotsieb bis nahe zum Boden des Körnsiebs herabreichen und in schräger, der Bewegung der Siebe entgegengesetzter Richtung eingesetzt sind, wieder auf das Schrotsieb zurückgeführt und weiter zerkleinert. Das dritte oder Staubsieb ist so feinsamig, dass es die Körner der richtigen Grösse zurückhält und nur das Allzufeine, den Staub, hindurchlässt. Die Körner laufen durch einen seitlich in der Zarge angebrachten Schlauch *f* ab, ebenso fällt der Staub aus der geschlossenen unteren Kammer *D* des Siebes durch einen ähnlichen Schlauch *e* nach einem Behälter.

Auf diesem Weg geht die Körnung sehr rasch und erfordert wenig Handarbeit, giebt aber ziemlich viel Staub. Der Staub, der oft 40 Proc. des Pulverkuchens beträgt, ergab bei den Analysen dieselbe Zusammensetzung wie der Satz und kann daher mit diesem wieder aufgearbeitet werden.

Das aus dem mittleren Sieb abgeführte Kornpulver ist zwar frei von Staub und ganz grossen Bruchstücken, besteht aber aus Körnern sehr verschiedener Grösse, die man in einer ähnlichen aber von Hand getriebenen Siebvorrichtung wie die beschriebene, nur ohne Schrotsieb in die verschiedenen Pulversorten scheidet. Auch bei dieser Arbeit bildet sich wieder Staub, der im untersten Sieb abgeführt wird und ganz gleiche Beschaffenheit und Verwendung mit dem vom Körnen hat.

Das Poliren der Körner unterbleibt nur bei ganz groben Pulvern, Das Poliren. gilt aber bei den preussischen Musketenpulvern, wie bei allen feineren Pulvern als unerlässlich. Man bedient sich dazu ähnlicher Trommeln wie beim Zerkleinern und Mengen, aber mit dem Unterschied, dass die Leisten in der inneren Fläche wegbleiben. Wenn man eine solche nur theilweise angefüllte Trommel sich langsam um ihre Achse drehen lässt, so rollen die Pulverkörner unaufhörlich übereinander und üben dabei eine gegenseitige Reibung aus, durch welche sich die Oberfläche glättet. Neben der geeigneten Füllung und Umdrehungsgeschwindigkeit der Trommel ist zum Erfolg auch noch eine gewisse Feuchtigkeit des Pul-

Fabrikation
in Preussen;
Poliren.

vers erforderlich, die übrigens vom Verdichten und Körnen her noch vorhanden ist. Man giebt den Trommeln eine Beschickung von ungefähr 200 Kilogr. und lässt sie in der Minute 12 bis 15 Umgänge machen. Die Bewegung muss jedenfalls mehrere Stunden andauern bis das Pulver gehörigen Glanz zeigt. Während der Zeit erwärmt sich die Beschickung in Folge der Reibung allmählig auf 50° bis 60° C., so dass man gegen Ende die Umdrehungsgeschwindigkeit mässigt, um diese Erwärmung nicht weiter zu steigern. Ein Theil der Feuchtigkeit verdunstet aus den Körnern und wird von der kühleren Wand der Trommel aufgenommen; so kommt es, dass der Abgang durch die Reibung sich an der inneren Fläche der Trommel ansetzt und diese mit einer Kruste überzieht. Diese Kruste enthält die Bestandtheile nicht mehr in demselben Gewichtsverhältniss, wie der ursprüngliche Satz; sie ist stets ärmer an Salpeter, um so mehr, je feuchter die Körner in die Polirtrommel kommen. Deswegen ist es rathsam, das Pulver, wenn es noch zu feucht vom Körnen kommt, zuvor etwas an der Sonne abtrocknen zu lassen. Natürlich kann nach dieser Beschaffenheit des Abgangs auch die Mischung des Pulvers nicht unverändert geblieben sein, aber insofern die Kruste nur einen sehr kleinen Theil vom Gewicht der Beschickung ausmacht ist auch dieser Einfluss verschwindend; er bleibt daher unberücksichtigt.

Das Trock-
nen.

Bei der Ausdehnung der preussischen Anstalten und ihrer Production bedient man sich zum Trocknen der künstlichen Wärme in der Art, dass man warme Luft durch das Pulver streichen lässt. Ein Ventilator treibt einen Luftstrom durch kupferne von aussen mit Dampf geheizte Röhren. Der Luftstrom nimmt darin eine Temperatur von beiläufig 60° bis 70° C. an. Die Röhren führen in die Trockenkammer und münden in einen kastenartigen gemauerten Raum, in welchen die heisse Luft austritt. Der obere Rand dieses Kastens ist mit einer hölzernen Vierung oder Zarge versehen, in deren Falz ein mit Drahtgeflecht überspannter Holzrahmen passt. Auf dieses Drahtgeflecht werden Flaneldecken und über diese das Pulver in einer mässigen Schicht ausgebreitet. Die heisse Luft hat bei dieser Anordnung keinen anderen Ausweg, als den durch die Zwischenräume des Wollenzeugs und des Pulvers. Während die Natur der Sache eine möglichst vollständige Trocknung erheischt, hat die Erfahrung an die Hand gegeben, dass diese Trocknung, wenn sie der Güte des Pulvers nicht schaden soll, auch thunlichst langsam geschehen muss.

Während des Trocknens und der damit verbundenen Arbeiten bildet sich aufs Neue aber eine geringe Menge Staub, ungefähr $\frac{1}{7}$ Proc. des Pulvers. Man entfernt ihn durch Ausstäuben in Schläuchen von Zwillich, welche nach Art der Beutel in den Getreidemühlen aufgehängt und in eine schüttelnde Bewegung versetzt werden. Das Korn läuft aus der Mündung des Beutels in einen vorgesetzten Kasten, der Staub geht durch die Maschen des Schlauches und sammelt sich in dem Behälter, worin derselbe angebracht ist. Dieser Staub ist weit verschieden in seiner

Mischung von den Körnern und besteht vorwiegend aus Kohle. Man fand in 100 Gew.-Thln. nur 11,6 Salpeter und 14,5 Schwefel, aber 74,0 Kohle.

Wie schon im Verlauf obiger Beschreibung mehrfach angedeutet, erleidet die Mischung des Pulvers bei jeder Operation eine gewisse, wenn auch unbedeutende Veränderung. Es stellt sich dies durch folgende Vergleichung des vorschriftsmässigen Satzes mit der durch Analyse gefundenen Mischung der aufeinanderfolgenden Producte dar:

	Salpeter	Schwefel	Kohle
	Proc.	Proc.	Proc.
Vorschrift zum Satz	74	10	16
Satz nach dem Mengen	74,03	10,13	15,84
Der Pulverkuchen	73,60	10,25	16,15
Gekörnter Pulverkuchen	73,66	10,38	15,96
Nach der Lufttrockne	73,94	10,20	15,86
Nach dem Poliren	74,43	9,73	15,84
Fertiges Pulver	74,49	9,72	15,79

Gutes Pulver der preussischen Fabriken enthält in der Regel nicht über 0,5 Proc. Feuchtigkeit und soll nicht über 1,5 Proc. davon aus der Luft anziehen.

Eine der grössten Anstalten ist die zu Waltham Abbey am Lee in England. Die Fabrikation, von 17000 Fass jährlich, eines durch seine Güte berühmten Pulvers, ist aus Gründen der Sicherheit in eine grössere Anzahl kleiner Gebäude mit 21 Wasserrädern und einer Dampfmaschine von 30 Pferdekraften vertheilt. Jede Operation findet in einem besonderen Gebäude statt; diese Gebäude liegen, um eine etwaige Explosion zu isoliren, in grösseren Abständen von einander getrennt.

Man verarbeitet dreierlei in Cylindern gewonnene (s. S. 175) Kohlen: Erlen- und Weidenkohlen zu Kanonen- und Musketenpulvern, Faulbaumkohle zu Scheiben- und Jagdpulver. Die Kohle, der geschmolzene raffirte Salpeter und der Schwefel werden einzeln auf einer Kollermühle mit eisernen Läufern und eiserner Bodenplatte ziemlich fein gemahlen, dann im Verhältniss des vorgeschriebenen Satzes zusammengewogen und der Mengtrommel übergeben. Diese Trommel, 1 Meter im Durchmesser und $1\frac{1}{3}$ Meter lang, ähnlich der S.-90 beschrieben, ist von Eisenblech aber von etwas abweichender Einrichtung. Die Trommel wie ihre horizontal gelagerte Welle haben nämlich beide eine selbständige aber entgegengesetzte Bewegung; die Achse ist mit fünf Armen oder breiten, $\frac{1}{2}$ Meter langen, durchlöchernten eisernen Schienen versehen, welche in eine dreizinkige Gabel ausgehen. Sowie daher die Beschickung durch die Bewegung der Trommel gehoben wird und in einer bestimmten Richtung zurückfällt, fährt jener aus Schienen zusammengesetzte Rührer in umgekehrter Richtung hindurch. Dadurch wird die Mengung durchgreifend und mit grosser Zeitersparniss bewerkstelligt. Bis dahin ist die Mischung und

Veränderung des Satzes in der Fabrikation.

Pulverfabrikation zu Waltham Abbey.

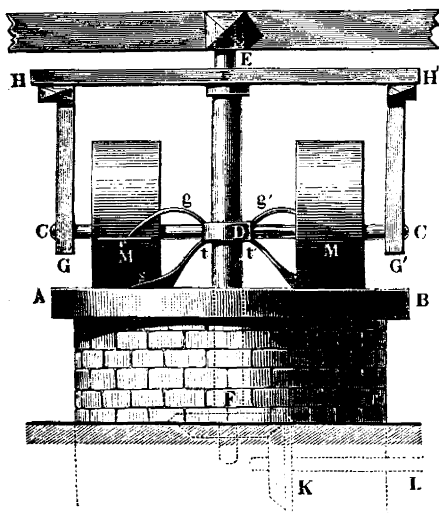
Zerkleinern.

Fabrikation
in Waltham
Abbey; die
Kollermühle.

Zerkleinerung jedoch mehr eine vorläufige und noch ins Grobe gehende.

Die äusserste Zerkleinerung und innigste Mischung erfolgt erst durch die Bearbeitung der Masse als solche auf den Kollermühlen. Sie sind in allen wesentlichen Stücken wie die zur Zerkleinerung der Oel-samen bestimmten eingerichtet (Bd. I, Abthl. I, S. 177). Aus der Fig. 65 ist

Fig. 65.



die Einrichtung einer solchen der in Waltham Abbey sehr ähnlichen Kollermühle ersichtlich. Das verdeckt unter dem Boden gehende Vorgelege *LKF* giebt der stehenden Achse *FE* und, durch Vermittlung des Gerüsts *GHG'H'*, der Welle *CC* eine Bewegung, um *FE*, welcher die um sie drehbaren Läufer *MM* folgen müssen. Diese Läufer, indem sie sich gleichzeitig um die Welle *CC* und mit ihr um die Achse *FE* im Kreise auf der Bodenplatte *BB* bewegen, wirken dadurch nicht blos rollend und zerdrückend, sondern auch zugleich zerknirschend und zerreisend.

Die an dem Ringe *D* und den Armen *tt* befestigten Schaber *s* lösen die am Bodenstein anhängende Masse und schaufeln sie, vermöge ihrer pflugscharartigen Krümmung von den Seiten in die Bahn der Läufer; ebenso nehmen die an den Armen *g* und *g'* sitzenden geraden Schaber *r* die an den Läufern haftende Masse ab. Die Wirkung dieser Maschine erfordert sehr schwere Läufer und eine mässige Beschickung. — In Waltham Abbey sind Bodenplatte und Läufer von Gusseisen, letztere, jeder 5 Tonnen (50000 Kilogr.) schwer, und machen 7 bis 8 Umläufe in der Minute; der Durchmesser ihrer Bahn ist 2 Meter. Die Beschickung beträgt nur 21 Kilogr., die man vorher so schwach befeuchtet, dass sie fast trocken erscheint. Jagd- und Scheibepulver bearbeitet man 3½ Stunde, die feinere Sorte 4½ Stunde auf der Mühle.

Verdichtung.

Von den Kollermühlen kommt die Masse in Gestalt von grösseren oder kleineren Brocken; sie müssen, um sie zum Verdichten unter die Presse geschickt zu machen, vorher bis zur Grösse etwa der Hanfsamenkörner zerkleinert werden. Es geschieht dies in einem besonderen Gebäude durch zwei übereinanderliegende Paare bronzener Stachelwalzen von ⅔ Meter Länge bei 17 Centim. Durchmesser, jede mit eige-

ner Bewegung durch ein besonderes Zahnrad. Die Stacheln, womit die ganze Oberfläche der Walzen bedeckt ist, haben die Gestalt von 7 bis 8 Centim. hohen vierseitigen Pyramiden. Zum Zubringen dient ein endloses über 2 Rollen geschlungenes Leinentuch. Die Seite, an welcher die Masse aufgegeben wird, liegt tiefer, die entgegengesetzte, welche sie auf die Walzen fallen lässt, höher. Damit die aufgegebene Pulvermasse an der geneigten Fläche der Leinwand nicht zurückgleitet, sind von Spanne zu Spanne Lederstreifen querüber genäht, und damit stets gleichviel Masse in gleicher Zeit auf die Walzen gelangt, geht das Leinentuch oben unter einer Streichklinge durch, welche den etwaigen Ueberschuss zurückhält. Auf dem oberen Walzenpaar vorgebrochen, fällt die halbzerkleinerte Masse auf das untere, wo sich die Zerkleinerung vollendet. Es erfolgt nun die Dichtung unter einer mächtigen hydraulischen Presse von 700000 Kilogr. Druck, oder 870 Kilogr. auf den Quadratzoll. Die gebrochene Pulvermasse wird auf bronzenen Platten von 7,3 Decim. im Geviert in Schichten von beiläufig 2 Centim. Dicke ausgebreitet; ein Stapel von 44 Stück solcher Platten mit der zwischenliegenden Pulvermasse bilden die Beschickung der Presse. Die Pulvermasse wird unter dem Druck derselben auf $\frac{1}{3}$ ihrer anfänglichen Dicke zu Platten von dem Ansehen und fast der Härte des Dachschiefers zusammengepresst. Sie ist nun zum Körnen vorbereitet.

Zum Körnen bedient man sich eines ähnlichen Walzwerks wie bei der Vorbereitung zum Pressen, nur sind — weil man die Pulvermasse, um nicht zu viel Staub zu erzeugen, nur allmähig angreifen darf — drei Walzenpaare vorhanden, die nicht blos über einander, sondern auch etwas nach der Seite, also verschoben nach einer geneigten Linie (im Winkel von etwa 35°) angeordnet sind. Für Militairpulver sind diese Walzenpaare mit dreikantigen Stacheln besetzt, für die feineren Sorten glatt. Der zu körnende Vorrath an gepresster Masse befindet sich in einem Kasten mit einem, wie der Kolben in einem Pumpenstiefel, beweglichen Boden. Indem dieser Boden langsam durch die Betriebskraft gehoben wird, fällt die Pulvermasse durch einen Ausschnitt in der Vorderwand auf das als Zubringer dienende endlose Leinentuch von der oben beschriebenen Einrichtung, und von diesem auf das oberste Walzenpaar. Das durch das oberste Walzenpaar durchgegangene gelangt in ein darunter befindliches weitmaschiges Sieb. Bei der Fabrikation von Militairpulver geht alles durch, was ein dem Kanonenpulver gleiches Korn besitzt oder feiner ist, und zwar auf ein zweites langes geneigtes Sieb, welches das Kanonenpulver abscheidet, aber das Musketenpulver und den Staub auf ein drittes darunter befindliches ganz gleiches aber feineres Sieb durchlässt; dieses dritte Sieb scheidet das Musketenpulver, während der Staub allein durchgeht. — Derjenige Antheil der gebrochenen Masse, der gröber als Kanonenpulver auf dem ersten Sieb zurückbleibt, fällt von diesem auf das zweite Walzenpaar, wird darauf nachgebrochen und durch ein gleiches System von Sieben gerade so geschieden wie das

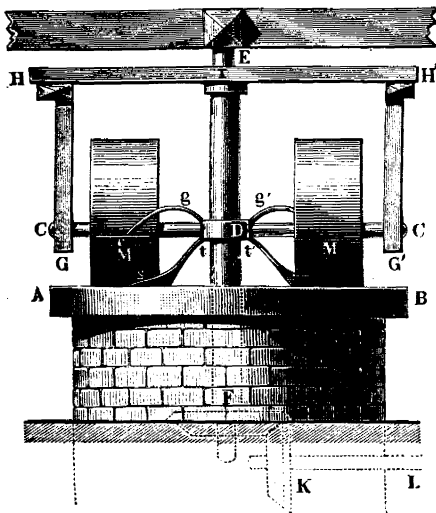
Das Körnen.

Fabrikation
in Waltham
Abbey; die
Kollermühle.

Zerkleinerung jedoch mehr eine vorläufige und noch ins Grobe gehende.

Die äusserste Zerkleinerung und innigste Mischung erfolgt erst durch die Bearbeitung der Masse als solche auf den Kollermühlen. Sie sind in allen wesentlichen Stücken wie die zur Zerkleinerung der Oelsamen bestimmten eingerichtet (Bd. I, Abthl. I, S. 177). Aus der Fig. 65 ist

Fig. 65.



die Einrichtung einer solchen der in Waltham Abbey sehr ähnlichen Kollermühle ersichtlich. Das verdeckt unter dem Boden gehende Vorgelege *L K F* giebt der stehenden Achse *F E* und, durch Vermittlung des Gerüsts *G H G' H'*, der Welle *C C* eine Bewegung, um *F E*, welcher die um sie drehbaren Läufer *M M* folgen müssen. Diese Läufer, indem sie sich gleichzeitig um die Welle *C C* und mit ihr um die Achse *F E* im Kreise auf der Bodenplatte *B B* bewegen, wirken dadurch nicht blos rollend und zerdrückend, sondern auch zugleich zerknirschend und zerreisend.

Die an dem Ringe *D* und den Armen *t t* befestigten Schaber *s* lösen die am Bodenstein anhängende Masse und schaufeln sie, vermöge ihrer pflugscharartigen Krümmung von den Seiten in die Bahn der Läufer; ebenso nehmen die an den Armen *g* und *g'* sitzenden geraden Schaber *r* die an den Läufern haftende Masse ab. Die Wirkung dieser Maschine erfordert sehr schwere Läufer und eine mässige Beschickung. — In Waltham Abbey sind Bodenplatte und Läufer von Gusseisen, letztere, jeder 5 Tonnen (50000 Kilogr.) schwer, und machen 7 bis 8 Umläufe in der Minute; der Durchmesser ihrer Bahn ist 2 Meter. Die Beschickung beträgt nur 21 Kilogr., die man vorher so schwach befeuchtet, dass sie fast trocken erscheint. Jagd- und Scheibepulver bearbeitet man $3\frac{1}{2}$ Stunde, die feinere Sorte $4\frac{1}{2}$ Stunde auf der Mühle.

Verdichtung.

Von den Kollermühlen kommt die Masse in Gestalt von grösseren oder kleineren Brocken; sie müssen, um sie zum Verdichten unter die Presse geschickt zu machen, vorher bis zur Grösse etwa der Hanfsamenkörner zerkleinert werden. Es geschieht dies in einem besonderen Gebäude durch zwei übereinanderliegende Paare bronzener Stachelwalzen von $\frac{2}{3}$ Meter Länge bei 17 Centim. Durchmesser, jede mit eige-

ner Bewegung durch ein besonderes Zahnrad. Die Stacheln, womit die ganze Oberfläche der Walzen bedeckt ist, haben die Gestalt von 7 bis 8 Centim. hohen vierseitigen Pyramiden. Zum Zubringen dient ein endloses über 2 Rollen geschlungenes Leinentuch. Die Seite, an welcher die Masse aufgegeben wird, liegt tiefer, die entgegengesetzte, welche sie auf die Walzen fallen lässt, höher. Damit die aufgegebene Pulvermasse an der geneigten Fläche der Leinwand nicht zurückgleitet, sind von Spanne zu Spanne Lederstreifen querüber genäht, und damit stets gleichviel Masse in gleicher Zeit auf die Walzen gelangt, geht das Leinentuch oben unter einer Streichklinge durch, welche den etwaigen Ueberschuss zurückhält. Auf dem oberen Walzenpaar vorgebrochen, fällt die halbzerkleinerte Masse auf das untere, wo sich die Zerkleinerung vollendet. Es erfolgt nun die Dichtung unter einer mächtigen hydraulischen Presse von 700000 Kilogr. Druck, oder 870 Kilogr. auf den Quadratzoll. Die gebrochene Pulvermasse wird auf bronzenen Platten von 7,3 Decim. im Geviert in Schichten von beiläufig 2 Centim. Dicke ausgebreitet; ein Stapel von 44 Stück solcher Platten mit der zwischenliegenden Pulvermasse bilden die Beschickung der Presse. Die Pulvermasse wird unter dem Druck derselben auf $\frac{1}{3}$ ihrer anfänglichen Dicke zu Platten von dem Ansehen und fast der Härte des Dachschiefers zusammengepresst. Sie ist nun zum Körnen vorbereitet.

Zum Körnen bedient man sich eines ähnlichen Walzwerks wie bei Das Körnen. der Vorbereitung zum Pressen, nur sind — weil man die Pulvermasse, um nicht zu viel Staub zu erzeugen, nur allmähig angreifen darf — drei Walzenpaare vorhanden, die nicht bloß über einander, sondern auch etwas nach der Seite, also verschoben nach einer geneigten Linie (im Winkel von etwa 35°) angeordnet sind. Für Militairpulver sind diese Walzenpaare mit dreikantigen Stacheln besetzt, für die feineren Sorten glatt. Der zu körnende Vorrath an gepresster Masse befindet sich in einem Kasten mit einem, wie der Kolben in einem Pumpentiefel, beweglichen Boden. Indem dieser Boden langsam durch die Betriebskraft gehoben wird, fällt die Pulvermasse durch einen Ausschnitt in der Vorderwand auf das als Zubringer dienende endlose Leinentuch von der oben beschriebenen Einrichtung, und von diesem auf das oberste Walzenpaar. Das durch das oberste Walzenpaar durchgegangene gelangt in ein darunter befindliches weitmaschiges Sieb. Bei der Fabrikation von Militairpulver geht alles durch, was ein dem Kanonenpulver gleiches Korn besitzt oder feiner ist, und zwar auf ein zweites langes geneigtes Sieb, welches das Kanonenpulver abscheidet, aber das Musketenpulver und den Staub auf ein drittes darunter befindliches ganz gleiches aber feineres Sieb durchläßt; dieses dritte Sieb scheidet das Musketenpulver, während der Staub allein durchgeht. — Derjenige Antheil der gebrochenen Masse, der gröber als Kanonenpulver auf dem ersten Sieb zurückbleibt, fällt von diesem auf das zweite Walzenpaar, wird darauf nachgebrochen und durch ein gleiches System von Sieben gerade so geschieden wie das

Körnen.

Product des ersten Walzenpaares: in Staub, Musketenpulver, Kanonenpulver und die gröberen Bruchstücke. Diese letzteren werden endlich auf dem dritten Walzenpaare und dem dritten System von Sieben aufgearbeitet. — Bei den feineren Pulversorten (Jagdpulver etc.) verfährt man ebenso, nur sind dann nicht zwei Pulversorten von verschiedenem Korn zu trennen, sondern lediglich die gröberen Bruchstücke und der Staub abzuscheiden.

Sämmtliche Siebe werden durch die Betriebskraft in schüttelnder Bewegung erhalten und leiten die verschiedenen Producte jedes in einen besonderen Kasten.

Die Methode der Körnung zu Waltham Abbey gewährt den Vortheil, dass sie stets und zwar für alle Pulvergattungen nur scharfkantige, eckige und unregelmässige Körner liefert, die die Entzündung rascher fortpflanzen, während die alte S. 192 beschriebene Methode die Körner während des Brechens zuviel abstumpft und abrundet. Ein Nachtheil der englischen Methode ist, dass zuviel Pulver verzettelt und verstäubt und dadurch Gefahr von Explosion herbeigeführt wird. Diese Gefahr wird für die Arbeiter dadurch sehr gemindert, dass diese bei dem selbstthätigen Gang der Maschine nicht zugegen zu sein brauchen, sondern jedesmal durch eine von ihr in Bewegung gesetzte Weckervorrichtung herbeigerufen werden, wenn es Zeit ist den Zubringer zu füllen.

Das Poliren.

Die Maschine zum Poliren ist eine Trommel von $2\frac{1}{3}$ Meter Länge bei 2,7 Meter Durchmesser aus einem mit Stramin überzogenen Holzgerüste. Man giebt ihr eine Geschwindigkeit von 35 Umgängen in der Minute und eine Beschickung von 135 Kilogr. Nach einer Bearbeitung von fünf Viertel Stunden wird das Pulver getrocknet und schliesslich in derselben Trommel nachpolirt.

Das Trocknen.

Zum Trocknen wird das vorgepolirte Pulver etwa daumendick auf Leinwandhorden ausgebreitet, die übereinander in einem Kasten angebracht sind. Unter den Horden ist ein System von kupfernen Dampfrohren eingesetzt, womit man bei der Temperatur von 45° bis 50° C. die Beschickung von etwa 1000 Kilogr. Pulver in 12 Stunden trocken bringt. Die feuchte Luft wird von oben abgeführt.

Fabrikation zu Wetteren.

Die 1778 gegründete Pulverfabrik zu Wetteren bei Gent, für eine jährliche Fabrikation von 500000 Kilogr., verarbeitet sicilischen Schwefel, Salpeter, den sie selbst raffinirt, und Faulbaumholz, welches früher in Ofen, dann in Cylindern, aber seit 1842 nach Violette's Methode mit überhitztem Dampf verkohlt wird. Sie beschäftigt etwa 50 Arbeiter und 20 Pferde, letztere an Göpelwerken, welche in Ermangelung von Wasserkraft zum Treiben der Maschinerien dienen.

Mengen.

Die vorläufig zerkleinerten Materialien bilden nach der Vorschrift S. 185 zusammen gewogen den Satz. Davon werden je 25 Kilogr. auf einmal mit 37 bis 40 Kilogr. Bronzekugeln in Mengetrommeln von 90 Cent. Durchmesser und 15 bis 20 Umgängen in der Minute, 2 bis 4 Stunden lang bearbeitet, je nach Material und Pulversorte.

Von den Mengetrommeln kommt die Pulvermasse auf die Kollermühlen deren 10 vorhanden sind, mit Läufern von 3500 Kilogr. Gewicht. Während des Mahlens, was abermals 2 bis 4 Stunden dauert, feuchtet man die Masse zu groben Pulvern mit Regenwasser, zu feineren Pulvern mit gesättigter reiner Salpeterlösung aus einem Gefäss mit Brause an. Das Körner.

Das Körnen geschieht nach alter Art mit dem Sieb, aber mit bronzenen Kugeln von verschiedenem Durchmesser statt dem linsenförmigen Stück Holz S. 192. Die Bronzekugeln greifen die Siebe mehr an, geben auch mehr Staubbpulver, sollen aber doch vortheilhafter sein.

Das gekörnte Pulver kommt zum Poliren in Rollfässer. Die ganz feinen Pulver erhalten nach dem Trocknen eine zweite Politur. Das Trocknen wird je nach der Jahreszeit entweder auf Tafeln an der Luft, oder in Trockenkammern bewerkstelligt, die durch einen Ventilator mit einem durch Dampf geheizten Luftstrom versehen werden. Man trocknet in diesen Kammern 1200 bis 1500 Kilogr. auf einmal, wozu 24 Stunden erforderlich sind. Das trockne Pulver wird schliesslich mittelst Sieben vom Staub befreit, bis es auf der flachen Hand oder auf Papier nicht mehr abschmutzt. Poliren.

Ein gutes Pulver soll aus festen, schwererdrückbaren Körnern von mehr eckiger Gestalt und möglichst gleicher Grösse bestehen, keinen Staub enthalten, auf Papier nicht abfärben, möglichst trocken sein und aus der Luft nur wenig Feuchtigkeit anziehen; es soll ferner eine völlig gleichmässige Mischung darstellen, in welcher das Auge keine Gemengtheile, keine helleren oder dunkleren Punkte zu unterscheiden vermag. Die Farbe des Pulvers aus Schwarzkohle ist blauschwarz oder die des Schiefers, des Pulvers aus Rothkohle mehr reinschwarz ins Braune ziehend. Polirtes Pulver ist dunkler in der Farbe und glänzend, unpolirtes matt, heller in der Farbe, mehr graulich. Eigenschaften des Pulvers.

Zu den einflussreichsten Eigenschaften gehört die Dichte des Pulvers nach einem dreifachen Gesichtspunkt. Es kommen nämlich in Betracht: bei dem einzelnen Korn das specif. Gewicht der Pulvermasse an sich abgesehen von den Poren, dann das specif. Gewicht des einzelnen Kornes einschliesslich der Poren, endlich das Gewicht des Pulvers als eine Summe von Körnern für ein bestimmtes Volum, also das specif. Gewicht des Pulvers einschliesslich der Poren der Körner und der Zwischenräume zwischen den Körnern selbst. Dieses letztere sogenannte „kubische Gewicht“ findet sich leicht durch einfache Wägung der ein gegebenes Hohlmass anfüllenden Menge von Pulver, welches gewöhnlich auf das Gewicht eines Cubikfusses berechnet wird. Es hängt natürlich das zu ermittelnde Gewicht sehr von der Art des Einfüllens ab und ist daher Sorge zu tragen, dass sich die Körner annähernd ebenso dicht legen wie bei der Ladung der Feuergewehre. Das kubische Gewicht ist gewöhnlich etwas kleiner als das des Wassers; wenn der Cubikfuss Wasser 66 Pfund wiegt, so beträgt es in der Regel zwischen 59¼ und 64 Pfund. Dichte.

Das specif. Gewicht der Masse der Pulverkörner an sich mit Ausschluss der Luft in den Poren ist wenig veränderlich und weicht nie

Eigenschaf-
ten; Dichte.

erheblich von dem Werthe 2,0 ab. Auch dieses wird leicht nach den Methoden gefunden, wie man sie bei festen Körpern überhaupt anzuwenden pflegt, nur bedient man sich als Flüssigkeit, in welcher sämtliche drei Bestandtheile unlöslich sind, des stärksten Weingeistes von 0,794 bis 0,798. — Die einzige Schwierigkeit bietet die Ermittlung des specif. Gewichtes der Körner einschliesslich der Luft in den Poren. Die gewöhnliche Methode ermittelt den Zuwachs an Volum, den eine gemessene Menge Weingeist durch Einschütten einer gewogenen Menge Pulver erfährt. Ein etwa halbzoll weites getheiltes Glasrohr dient zum Ablesen des Flüssigkeitsstandes vor und unmittelbar nach der Einfüllung des Pulvers, sobald die Flüssigkeit und der Spiegel derselben ruhig geworden sind. Diese Methode stützt sich auf die immerhin unsichere Voraussetzung, dass der Weingeist zwar alle Luft aus den Zwischenräumen der Körner, aber gar keine aus den Poren derselben verdränge. Allerdings entweicht die Luft aus den Poren im Allgemeinen später als die aus den Zwischenräumen, aber es besteht kein scharfer Abschnitt, um so weniger je lockerer die Pulver sind und um so leichter sie den Weingeist einsaugen. Die erhaltenen Werthe fallen dieses Fehlers wegen im Allgemeinen zu hoch aus und gerade bei unpolirten lockeren Pulvern, also den leichtesten, am höchsten. Heeren hat eine etwas genauere Methode angegeben, wobei eine abgewogene Menge Pulver in einer kleinen Flasche, wie man sie zu Bestimmung des specif. Gewichtes gebraucht, mit Weingeist übergossen und unter die Luftpumpe gebracht wird, bis alle Luft verdrängt ist. Man füllt dann das Fläschchen mit Weingeist auf und bestimmt das Gewicht des Weingeistes sammt dem Pulver und zuletzt das Gewicht des herausgenommenen und oberflächlich abgetrockneten, also mit Weingeist durchtränkten Pulvers. Aus diesen Beobachtungen berechnet sich dann das specif. Gewicht der Pulverkörner einschliesslich ihres Luftgehaltes. Auf Grund dieser Bestimmungen hat Heeren folgende vergleichende Uebersicht für einige Kanonenpulver gegeben:

Kanonenpulver:	Alte Methode.	Methode von Heeren.		
		Specif. Gewicht.	Volum der Poren in Procenten vom Volumen	
			der ganzen, Körner.	der festen Pulvermasse.
Waltham Abbey, 1850	1,715	1,556	22,6	29,2
ebendas. älter	1,617	1,524	24,1	31,8
Bomlitz, Hannover . .	1,568	1,401	30,3	43,4
Aerzen, das.	1,520	1,470	26,9	36,8
Champy'sches . . .	1,568	1,440	28,3	39,4

In demselben Sinne fand Werther nach der alten Methode das Dichte, cubische Gewicht nachstehender Pulversorten:

Pulversorte:	Cubisches Gewicht; 1 Cub. Fuss		Specif. Gewicht	Pulversorte:	Cubisches Gewicht; 1 Cub. Fuss		Specif. Gewicht
	Pfd.	Loth			Pfd.	Loth	
Geschützpulver von Neisse . . .	60	—	1,77	Gewehrpulver von Bern Nro. 4 . .	60	20	1,67
Geschützpulver von da, ordinäres	60	—	1,67	Gewehrpulver von Hounslow . . .	59	—	1,72
Geschützpulver von Berlin . . .	60	—	1,63	Birschpulver von Berlin	62	—	1,77
Geschützpulver von Russland .	60,3	10	1,56	Birschpulver von le Bouchet . . .	59	8	1,87
Geschützpulver von Bern Nro. 6	59	12	1,67	Ordinäres grobes Pulver, niederländisch	60	6	1,87
Gewehrpulver von Berlin	60	—	1,63	Grobes Pulver, österreichisch .	64	12	1,72

Das Verhältniss der Poren zur dichten Masse der Pulverkörner hängt am meisten von der Fabrikation ab und ist um so günstiger, je trockner die Pulvermasse und mit je kräftigerem Druck sie bearbeitet wurde. Gutes und richtig gebildetes Korn vorausgesetzt ist die Kraft des Pulvers insofern in hohem Grad von dem cubischen Gewicht abhängig, als so sehr viel auf das Verhältniss vom Volum des Pulvers zum Volum der daraus entwickelten Gase ankommt. Für die zu entwickelnde Kraft hat es einerlei Werth, ob ein gegebenes Pulver doppelt soviel Gas entwickelt, oder ob gleichviel Gas aus einem halb so grossen Volum Pulver entwickelt wurde.

Zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung des Pulvers bestehen keine abgekürzte Verfahren oder Proben; man ist um so mehr auf die Methoden der chemischen Analyse angewiesen als nur genau nicht annähernd richtige Resultate von Interesse sind. Es liegt auf der Hand und ist schon S. 195 darauf hingewiesen worden, dass die Analyse des Pulvers nicht mit der Synthese zusammenfallen kann, wegen ungleicher Feuchtigkeit der Masse und Bestandtheile, ungleichem Fabrikationsverlust an dem letzteren u. s. f. Ganz durchgeführte Analysen geben

Chemischer Bestand.

Chemischer Bestand.

zugleich ein Bild von dem Elementarbestand, während andere Analysen die Kohle nur summarisch angeben. Einige Beispiele mögen hier ihre Stelle finden:

	Linck	Károlyi		Bunsen und Schischkoff
	Württembergisches Musketenpulver	Oesterreichisches		Jagd- und Scheibenpulver
		Geschützpulver	Musketenpulver	
Salpeter	74,70	73,78	77,15	78,99
Schwefel	12,45	12,80	8,63	9,84
Kohlenstoff	9,05	10,88	11,78	7,69
Wasserstoff	0,41	0,38	0,42	0,41
Sauerstoff	2,78	1,82	1,79	3,07
Asche		0,31	0,23	Spur
Hygroskop. Wasser .	0,60	—	—	—
	99,99	99,97	100,05	100,00

Ebenso für verschiedene in Bergwerken gebrauchte Sprengpulver:

	Streng	Bier- wirth	Bruns		Kuhle- mann	Ober- beck	Güthing
	Mansfelder	Harzer von Lautenthal					Wolf'sches
		stärkstes, grobes Korn	grobes Gemenge	Mittelkorn		schwächstes, Staub	
Salpeter	66,36	63,12	62,00	63,87	61,94	64,32	61,70
Schwefel	11,75	16,44	15,91	16,24	16,56	16,24	18,09
Kohle	20,95	19,18	20,53	18,52	20,04	17,76	18,76
Hygroskop. Wasser	0,93	1,30	1,54	1,35	1,33	1,67	1,45
	99,99	100,04	99,98	99,98	99,87	99,99	100,00

Das Schiesspulver ist durch Stoss und Schlag noch entzündbar, obwohl sehr schwierig. Dies beweisen in Freiberg mit besonders berei-

tetem sandfreien Sprengpulver angestellte Versuche. Von 10 Proben dieses Pulvers explodirten sieben unter dem Schlag eines schweren Hammers. Für die Einrichtung der Pulvermühlen ist es wichtig zu wissen, dass die Explosion am leichtesten durch Schlag von Eisen auf Eisen, von Eisen auf Messing, von Messing auf Messing, selbst noch von Blei auf Blei oder auf Holz, am wenigsten leicht von Kupfer auf Kupfer oder von Kupfer auf Bronze und Holz erfolgt.

Durch blosse aber rasche Temperaturerhöhung entzündet sich das gekörnte Pulver bei 270° bis 320°C., Mehlpulver etwas früher (Violette); Andere setzen 350° C. Bei langsamem Erhitzen soll die Zersetzung erst erfolgen, wenn der verdampfende Schwefel sich entzündet. Die Entzündungstemperatur des Schwefels für sich ist aber nach Violette schon bei 250° C.

Flammen entzünden das Pulver nur gut, wenn sie sehr heiss sind. Schiessbaumwolle lässt sich über Pulver verbrennen ohne es anzuzünden; eine Gasflamme entzündet das Pulver erst nachdem sie einige Sekunden darauf gespielt hat (Faraday); Schwamm (Zunder) nur nachdem er völlig zu Kohle verklommen. Das beste und eigentliche Mittel zur Entzündung des Pulvers unter gewöhnlichen Umständen sind glühende Körper und Funken.

Anders verhält sich dies im luftleeren und luftverdünnten Raum. Wie schon Munke 1817 und nachher Hearder gezeigt hatten, explodirt das Pulver in der Leere des Barometers mit glühenden Körpern nicht. In einem mit der Luftpumpe entleerten Ballon durch einen galvanischen Strom rasch auf wenigstens 2000° C. erhitzt, verbrennt das Pulver langsam ohne Verpuffung (Bianchi). Ein durch den galvanischen Strom glühend gemachter Eisendraht, in einem bis auf $\frac{1}{168}$ des einfachen Atmosphärendrucks ausgepumpten Gefäss in Pulver tauchend, schmolz ab ohne das Pulver zu entzünden. Nach dem Versuch hafteten Körner an dem Draht, die sich noch mit Explosion entzünden liessen. Platindraht in gleicher Weise fortgesetzt im Glühen erhalten, bewirkte nur langsames Verbrennen ohne Explosion; ebenso wie Pulver verhielten sich mehr oder weniger andere explosive Stoffe (Heeren). In einem mit Stickstoff, mit Kohlensäure oder sonst indifferenten Gasen erfüllten Raum, geht Entzündung und Verbrennung ganz wie in der Luft vor sich (Bianchi). Offenbar beruht diese Erscheinung darin, dass die aus dem von dem glühenden Körper unmittelbar berührten Pulvertheilchen entwickelten Verbrennungsgase, sich augenblicklich in dem leeren Raum verbreiten und in Folge der bedeutenden und schnellen Ausdehnung zuviel Wärme binden und die Temperatur unter denjenigen Grad erniedrigen, bei welchem Explosion des Schiesspulvers erfolgt. Im umgekehrten Sinn muss die Entzündung desselben in geschlossenen mit Gas erfüllten Räumen sehr förderlich auf die Temperaturerhöhung und damit auf die Explosionskraft des Pulvers wirken. Man hat ausserdem allen Grund anzunehmen, dass die Art der Verbrennung des Pulvers, die Natur und Menge der

Entzündung
und Explos-
sion.

entwickelten Gase bei verschiedenen Umständen sehr ungleich ist. In einem auf den Manometerstand von 76^{mm} evacuirten Gefäss trat durch einen glühenden Platindraht nach einigen Secunden vollständige Entzündung ein; bei 38^{mm} entstanden salpetrige Säure und schwefelhaltige Gase mit Rettiggeruch; bei 15 bis 51^{mm} entwickelten sich Schwefeldämpfe, die dem Draht nächst liegenden Körner schmolzen, zersetzten sich, während der Rest des Pulvers unverbrannt weggeschleudert wurde (Abel).

Bei der Entzündung unter dem gewöhnlichen oder unter höherem Luftdruck erfolgt die Entzündung des Pulvers in der bekannten Weise mit Explosion. Man hat zu verschiedenen Zeiten die Menge des dabei entwickelten Gasgemenges und den chemischen Bestand desselben zu ermitteln gesucht. So erhielten von 1 C. C. Schiesspulver:

Robin — Saluces — Hawsbee — Brianchon — Gay-Lussac

244	264	232	400	450 C. C.
-----	-----	-----	-----	-----------

Gas bei 0° C. und 760^{mm} Druck gemessen, also äusserst ungleiche Mengen, wie dies zum Theil in der Unvollkommenheit der Versuche gelegen sein mag. Gay-Lussac sowie Chevreul fanden die Gase vorwiegend aus Stickstoff und Kohlensäure mit etwas Kohlenoxyd, auch kleinen Mengen Kohlenwasserstoff, gemischt.

Neuerdings sind Untersuchungen über die Verbrennungsproducte des Pulvers mit besseren Hilfsmitteln und grosser Sorgfalt wiederholt worden. Man liess dabei zur Vergleichung und Controle jedesmal eine genaue Analyse des zum Versuch dienenden Schiesspulvers vorausgehen und änderte zugleich die Bedingungen ab, unter denen das Pulver verbrannte. Bunsen und Schischkoff verbrannten das Pulver körnerweise unter einfachem Luftdruck, ebenso Linck; Károly dagegen unter ähnlichen Umständen wie in den Feuerwaffen. Er brachte das Pulver in einer geschlossenen eisernen Büchse zur Verbrennung, deren Ladung durch Vorversuche so geregelt war, dass der Widerstand in dem Augenblick überwunden, also die Büchse gesprengt wurde, wo die Pulverladung eben vollständig abgebrannt war. Die nachstehenden Zahlen gewähren eine vergleichende Uebersicht der Ergebnisse. Die untersuchten Pulversorten (deren Bestand nach der Analyse bereits S. 202 mitgetheilt ist) gaben:

Von 1 Gramm Pulver	Schisch- koff und Bunsen	Linck	Károlyi	
			Kanonen- pulver	Musketen- pulver
Rückstand Grm.	0,6806	0,6415	0,692	0,651 A.
Gase " 	0,3138	0,3551	0,307	0,348 B.
Summe {	Gramm	0,9944	0,9966	0,999
	Cub. Cent.	193,1	218,3	206,9
				226,6 C.

Bei der Analyse der Verbrennungsproducte wurde gefunden:

	der Chemische Bestand des Rückstandes A, in Gewichtsprocenten:			
Schwefelsaures Kali	62,10	45,08	53,39	55,53
Kohlensaures Kali	18,58	23,96	28,01	31,90
Doppelt Schwefelkalium . .	—	14,94	—	—
Einfach Schwefelkalium . .	3,13	—	0,16	—
Unterschwefligsaures Kali .	4,80	5,83	4,08	2,72
Schwefelcyankalium	0,45	1,81	—	—
Salpetersaures Kali	5,47	1,87	—	—
Kohlensaures Ammoniak, zweidrittel	4,20	3,18	3,88	4,08
Kohle	1,07	2,85	3,69	3,99
Schwefel	0,20	0,48	6,79	1,78
	100,00	100,00	100,00	100,00

Explosion
und Kraft.

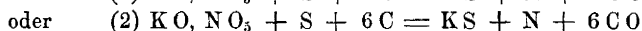
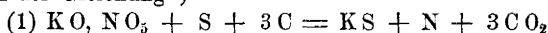
ferner

	der Chemische Bestand des Gasgemenges C, in Volumprocenten:			
	Bunsen und Schischkoff	Linck	Károlyi	
Stickstoff	41,12	34,68	37,58	35,33
Kohlensäure	52,67	52,14	42,74	48,90
Kohlenoxyd	3,38	4,33	10,19	5,18
Wasserstoff	1,21	1,63	5,93	6,90
Schwefelwasserstoff . .	0,60	7,18	0,86	0,67
Sauerstoff	0,52	0,04	—	—
Grubengas	—	—	2,70	3,02
	100,00	100,00	100,00	100,00

Demnach haben Brianchon und Gay-Lussac den Betrag der entwickelten Gase viel zu gross, dagegen der letztere und Chevreul den Bestand des Gasgemenges in der Hauptsache richtig gefunden, indem die neueren Beobachtungen bestätigen, dass im Wesentlichen Kohlensäure und Stickstoff mit wenig Kohlenoxyd und anderen Gasen gebildet wird. Aber schon das Verhältniss der vorwiegenden Gase ist schwankend, noch mehr der begleitenden Gase, wie namentlich des Wasserstoffs und Schwefelwasserstoffs. Die aus entzündetem Pulver entwickelten Gase lassen sich in der Regel anzünden, sind also brennbar.

Aehnliches wie von der Zusammensetzung der Gase gilt auch von der des festen Rückstandes, der sich theils an den Wänden der Läufe etc. ansetzt, theils fein zertheilt mit den Gasen fortgeführt wird und den sichtbaren „Pulverdampf“ oder Rauch bildet. Er besteht wesentlich aus schwefelsaurem Kali, kohlensaurem Kali mit geringeren Mengen von unterschwefligsaurem Kali und von zweidrittel kohlensaurem Ammoniak. Auch hier sind die Verhältnisse, in denen die wesentlichen Bestandtheile auftreten, sehr schwankend. Schwefelkalium fehlt in den Zersetzungsproducten zum Theil ganz, zum Theil erscheint es in ganz untergeordneter Menge und nur einmal bei Linck in grösserer Menge, aber doch so, dass das schwefelsaure und das kohlensaure Kali beträchtlich vorwalten. Es scheint daher das Schwefelkalium nicht als wesentliches Zersetzungsproduct des Pulvers. Craig suchte zwar geltend zu machen, dass bei der Verbrennung des Pulvers unter hohem Druck (bei schweren Geschossen in Mörsern z. B.) nur Schwefelkalium und Kohlensäure entstehen, aber seine auf nicht sehr eingehende Beobachtung gegründete Ansicht steht gerade mit der sehr sorgfältigen von

Károly bei hohem Druck in Widerspruch. Die früher allgemein geglaubte Ansicht, dass bei der Verbrennung des Pulvers wesentlich nur Schwefelkalium nebst Kohlensäure (und Kohlenoxyd) gebildet werde, etwa nach der Gleichung*)



erscheint daher in der Erfahrung nicht begründet und widerspricht der Beobachtung schon insofern als sich aus der Gleichung (1) 330 C. C., aus der Gleichung (2) 576 C. C. Gas aus 1 Grm. Pulver berechnet. In der Wirklichkeit ist die Zersetzung des Pulvers keineswegs so einfach, sondern viel verwickelter und schwankender. Das von Bunsen und Schischkoff analysirte Pulver entspricht: $8 \text{ NO}_3 \text{ KO} + 6 \text{S} + 12 \text{C} + 4 \text{H} + 4 \text{O}$ und lieferte, abgesehen von den weniger wesentlichen Producten, annähernd: $6 \text{ SO}_3 \text{ KO} + 2 \text{ CO}_2 \text{ KO} + 8 \text{ CO}_2 + 2 \text{ CO} + 4 \text{ H O}$. — Nach der ältern Ansicht müsste der ganze Betrag des im Salpeter oder Pulver enthaltenen Sauerstoffs in die gasförmigen Producte übergehen. Für die obigen neueren Beobachtungen beträgt der Sauerstoff

nach:	Bunsen u. Schischkoff	Linck	Károly	
im Pulver	40,51	38,18	38,36	40,51
in den Gasen	15,17	16,95	16,68	15,17

Ausserdem geht aus diesen Beobachtungen hervor, dass die Verbrennungsproducte des Pulvers viel mehr von der Mischung oder dem Satz, als von dem Druck abhängen, unter welchem die Verbrennung vor sich geht. Sie zeigen ferner, dass die Verbrennung in keinem Fall ganz vollständig erfolgt, dass vielmehr entweder alle drei Bestandtheile wie bei Bunsen, Schischkoff und Linck, oder Schwefel und Kohle allein wie bei Károly sich theilweise unverändert wieder finden. In Feuerwaffen war diese Erscheinung früher geradezu Regel; beim Feuern gegen einen Bogen Papier oder über Schnee sieht man zahlreiche schwarze Punkte, von ganzen unverbrannten Körnern herrührend, welche aus dem Lauf geschleudert wurden, ehe sie Zeit fanden, Feuer zu fangen. Am stärksten war dies bei den Feuersteinschlössern der Fall, es verminderte sich namhaft mit der Einführung der Zündhütchen und hörte gänzlich auf bei den Zündnadelgewehren, weil bei diesen die Ladung in der Richtung von vorn nach hinten abbrennt.

Die Triebkraft, welche das Pulver entwickelt, hängt von folgenden Umständen ab:

1. Von dem Raum, welchen die Gase einnehmen, im Verhältniss zu dem des verbrannten Pulvers**).

*) Wenn man statt Pulverkohle reinen Kohlenstoff annimmt.

**) Die festen Verbrennungsproducte können nach Bunsen, auch wenn sie vorübergehend Dampfform annehmen, keinen Druck äussern, der 1 Atmosphäre erreicht.

Kraft.

2. Von der Ausdehnung der Gase durch die Verbrennungstemperatur, also von der Verbrennungswärme des Pulvers und der specifischen Wärme der einzelnen Gase.

3. Von der Ausdehnung des festen Rückstandes unter der Verbrennungstemperatur.

4. Von der Menge der in den Zwischenräumen des Pulvers enthaltenen Luft und der Feuchtigkeit des Pulvers.

Bunsen berechnet die Verbrennungstemperatur des von ihm untersuchten Pulvers für die Verbrennung in der freien Luft zu 2993° C., im geschlossenen Raum zu 3340° C. und daraus einen Druck von über 4300 Atmosphären, entsprechend einer theoretischen Arbeit von 67410 Meterkilogramm. Selbstverständlich ist diese Grösse nur für den besonderen Fall gültig und nur annähernd richtig, weil manche Einflüsse (Wärmezerstreuung, Feuchtigkeit, eingeschlossene Luft etc.) ausser Betrachtung geblieben sind. — Barnard berechnet aus Bunsen's Angaben mit Zuziehung der Anfangsgeschwindigkeit von Geschossen einen Druck von 4882 Atmosphären der nach ihm aber wohl auf 10000 Atmosphären steigen könne.

Radmann suchte den durch Verbrennung des Pulvers hervorgerufenen Druck unmittelbar zu messen. Durch eine Oeffnung in der Wand des Laufes, geht ein genau passender Stempel inwendig mit einer geraden Fläche, ausserhalb in einer Stahlspitze endigend. Die auf der Grundfläche des Stempels wirkende Explosion des Pulvers treibt den Stempel mit der Stahlspitze in einen Kupferblock. Die Tiefe, bis zu welcher die Spitze eindringt, verglichen mit der Wirkung von aufgelegten Gewichten, diente als Mass für den Druck. Mittelst dieser Vorrichtung fand er den Druck in einem 42Pfünder am Boden: bei der Ladung mit zwei Geschossen 4300, mit einem Geschoss 3185 Atmosphären. Als er mit der Pulverladung bei gleich schwerem Geschoss von 3 Pfd. auf 12 Pfd. stieg, wuchs der Druck von 457 bis auf 3599 Atmosphären; als er mit gleichbleibender Ladung von 5 Pfd. Pulver Geschosse mit steigendem Gewicht von 35 bis 85 Pfd. warf, stieg der Druck von 1115 Atmosphäre bis auf 2754 Atmosphären. Der grösste von ihm überhaupt beobachtete Druck bei einer Kanone war nahe 6700 Atmosphären, in einer Bombe von 12 Zoll innerem und 4 Zoll äusserem Druck dagegen, also von 4 Zoll Wandstärke, über 12300 Atmosphären. — Merkwürdigerweise nimmt der Druck in einem Geschütz zwischen dem Anzünden des Pulvers und dem Austritt des Geschosses aus dem Rohr nach Radmann nicht stetig ab, sondern wird in der halben Länge am schwächsten und nimmt von da wieder etwas zu, obwohl mässig.

Sonstige Pulverarten.

Die Erkenntniss von der Natur und Wirksamkeit des Schiesspulvers hat neuerdings eine Menge Vorschriften hervorgerufen, welche den

Bennet setzt dem Pulver aus den gewöhnlichen Bestandtheilen eine gewisse Menge Kalkmilch (7 Proc. für Sprengpulver) bei der Bereitung der Masse zu (statt dessen auch Gyps oder Cement) wodurch sich ein solches Pulver angeblich fester arbeiten und trockner halten soll. Dieser Vorschlag ist schwerlich eine Verbesserung.

Eine andere Reihe neuer explosiver Gemenge hat das Eigenthümliche gemein, dass man den Kalisalpeter durch andere Salze ähnlicher Wirkung ersetzt.

Am nächsten lag die Anwendung des salpetersauren Natrons statt des Kalisalzes. Fünf Gewichtstheile des ersteren enthalten soviel Salpetersäure, haben also auch dieselbe explosive Wirkung, wie sechs Theile des letzteren; zudem ist Chilisalpeter viel billiger. Dagegen steht seine Neigung Feuchtigkeits aus der Luft anzuziehen, welche er dem daraus

*) Zum Gebrauch ist die Anwendung der Zündschnur unerlässlich, wenn es sich mit Sicherheit entzünden soll.

bereiteten Pulver mittheilt. Bei den Sprengpulvern setzt man sich entweder über diesen Uebelstand weg, der bei gut gereinigtem Material ohnehin nicht sehr belangreich ist (s. S. 120) oder man giebt dem Gemisch einen Zusatz, welcher diesen Uebelstand unschädlich macht. —

De Tret's
Sprengpul-
ver;

De Tret's von ihm „Pyronone“ genanntes Sprengpulver besteht nach dem Patent aus 52,5 Gew.-Thln. salpetersaurem Natron, 20 Gew.-Thln. Schwefel und 27,5 Gew.-Thln. gebrauchter Gerberlohe, welche vor dem

Oxland's

Zusatz des Schwefels mit dem in Wasser gelösten Salpeter kochend getränkt wird, worauf man das Ganze zur Trockne bringt. — Oxland reinigt den käuflichen, zerriebenen Chilisalpeter durch systematisches Auswaschen mit Wasser, oder besser mit einer Lösung des schon reinen Products, von den beigemengten Chlorüren der Alkalien, löst den gewaschenen Salpeter in heissem Wasser, setzt so lange Soda zu als noch ein Niederschlag (aus den salpetersauren Erden etc.) entsteht, filtrirt und dampft die klare Lösung so rasch ein, dass das gereinigte Salz in Mehlform niederfällt, welches dann getrocknet wird. Das Sprengpulver soll daraus mit Schwefel und Holzkohle, oder statt dieser mit einer möglichst wenig Asche enthaltenden bituminösen Steinkohle, nach folgenden Verhältnissen gemischt werden:

Natronsalpeter	Schwefel	Holzkohle	Steinkohle
85	16	18	— Gew.-Thle.
oder 85	16	—	20 „

Roberts
und Da-
le's.

Roberts und Dale setzen dem Pulver aus Chilisalpeter wasserfreies, durch Erhitzen des krystallisirten Salzes erhaltenes, schwefelsaures Natron zu. Der Betrag dieses Salzes soll 18 Proc. nicht übersteigen. Es liegt dabei offenbar der Gedanke zu Grunde, das von dem Natronsalpeter angezogene Wasser durch das schwefelsaure Natron zu binden, aber auch das gebundene Wasser wird beim Verbrennen wieder frei werden und alsdann nicht weniger schädlich wirken, wie das hygroskopische Wasser.

Eine andere Gattung von explosiven Gemengen ersetzt nur einen Theil des gewöhnlichen Salpeters durch Natronsalpeter.

Sprengpul-
ver nach
Schwarz;

Ein von Schwarz untersuchtes Sprengpulver, billiger als das gewöhnliche, ergab bei der Analyse:

	Aeltere Fabrikation	Neuere Fabrikation	
Kalisalpeter	48,6	56,2	56,2
Natronsalpeter	26,5	18,3	18,1
Schwefel	9,2	9,7	9,6
Kohle	14,7	14,1	15,0
Feuchtigkeit	1,0	1,8	—
	100,0	100,1	99,9

nach Kap.

Aehnlich verhält es sich mit dem Sprengpulver von Kúp. Es ist bei gleicher Sprengwirkung wohlfeiler als gewöhnliches, entzündet sich

nicht durch Stoss oder Schlag, durch Erhitzung erst jenseits 300° C. und bestand nach einer Analyse aus:

Salpetersaurem Kali	Salpetersaurem Natron	Schwefel	Kohle
66	8	9	16 Gew.-Thle.

Die Kohle ist aus Holzkohle und Koke gemischt. — Budenberg's Sprengpulver ist nach dem Patente aus 30 bis 38 Gew.-Thln. Kalisalpeter, 40 Gew.-Thln. Natronsalpeter, 8 bis 12 Thln. Schwefel, 7 bis 8 Gew.-Thln. Holzkohle, 3 bis 4 Gew.-Thln. Steinkohlengruss und 4 bis 6 Gew.-Thln. weinsaurem Natron-Kali gemengt. Es ist nicht verständlich, was dieser letztere theure Zusatz bezweckt. — Kellow und Short bereiten verschiedene Arten von Sprengpulver aus salpetersaurem Kali, salpetersaurem Natron und chlorsaurem Kali*) mit Lohe, Sägespänen und Schwefel. Z. B. für die kräftigere Sorte: 10 Pfd. Natronsalpeter, 20 Pfd. Kalisalpeter, 10 Pfd. chlorsaures Kali, 10 Pfd. Schwefelblumen und 64 Pfd. Lohe. Bei dieser wie der vorhergehenden Vorschrift werden die organischen Stoffe mit den in Wasser gelösten Salzen getränkt. — Spence liess sich Pulversätze patentisiren, die theils zu Feuerwaffen, theils zum Sprengen bestimmt sind. Er nimmt auf der einen Seite chlorsaures Kali mit etwas doppelt kohlen-saurem Natron (oder Kalisalpeter, oder salpetersaurem Blei), auf der anderen Seite Holzkohle, Steinkohle oder Weizenmehl, während der Schwefel wegleibt. — Wynand's Sprengpulver ist ein Gemenge von 76 Gew.-Thln. salpetersaurem Baryt, 2 Gew.-Thln. Kalisalpeter, 22 Gew.-Thln. Holzkohle; auf eine davon nur in den Gewichtsverhältnissen unbedeutend abweichende Mischung hat Newton ein Patent genommen. — Das Sprengpulver von Neumeyer, das sogenannte „*Haloxylin*“, enthält nach Cerny keinen Schwefel, sondern nur Kohle, Salpeter und Blutlaugensalz (auch etwas Cyankalium). Es verbrennt an der Luft langsam, ohne Explosion, mit violetter Flamme, weissgrauem Rauch und ist durch blosses Funken nicht entzündbar. Auch durch Stoss oder Schlag explodirt es nicht, dagegen im geschlossenen Raum mit mehr oder ebensoviel Kraft als Pulver und ist billiger.

Eine ganz neue Zusammensetzung, welche mit dem gewöhnlichen Schiesspulver gar keinen Bestandtheil mehr gemein hat, ist das „*weisse Schiesspulver*“ von Augendre. Es besteht aus 2 Gew.-Thln. chlorsaurem Kali, 1 Gew.-Thl. gelbem Blutlaugensalz und 1 Gew.-Thl. weissem Rohrzucker**), welche trocken gemischt und entweder in Staubform angewendet, oder mit 2 bis 3 Proc. Wasser befeuchtet und als Teig gekörnt werden. Dieses weisse Pulver entzündet sich sowohl in Mehl als Körnern viel leichter als Schiesspulver und verbrennt auch in offener Luft sehr

*) Pulver mit chlorsaurem Kali, wie das schon von Berthollet angegebene „*Knallpulver*“ heissen in der Kunstsprache der Artillerie „*Muriatische Pulver*“.

**) Die ursprünglich von ihm gegebene Vorschrift mit doppelt soviel Zucker giebt ein nur langsam, mit Hinterlassung von viel Kohle verbrennendes Gemisch (Vohl).

Augen-
dre's weis-
ses Pulver.

rasch, explosionartig, mit blendend weisser Flamme. Es explodirt unter dem Schlag des Hammers unfehlbar und mit starkem Knall, selbst bei blosser Reibung sind mehrfach Explosionen erfolgt und Vorsicht nöthig. Explosion durch Reibung soll, wie Augendre vermuthet, nur dann eintreten, wenn Körnchen von gewöhnlichem Schiesspulver oder Kohle in die Masse gelangen, aber die Gründe für seine Vermuthung sind nicht beweisend. Nass bereitete und wieder getrocknete Masse soll Reibung weniger vertragen, als trocken bereitete (Hudson). Der Werth des weissen Pulvers von Augendre für die Praxis ist zweifelhaft, insofern grossen Vortheilen nicht minder bedeutende Nachtheile gegenüberstehen.

Die Vortheile sind: die Masse schmutzt nicht wie die schwarze Pulvermasse; die Bestandtheile sind nicht hygroskopisch, an der Luft völlig haltbar und sämmtlich von ganz bestimmter unveränderlicher Zusammensetzung, wodurch mehr Sicherheit in der Berechnung des Satzes möglich ist, als beim gewöhnlichen Pulver; die Triebkraft ist jedenfalls bedeutender als die des letzteren; die fabrikmässige Herstellung ist einfacher und billiger. Diesen Vorzügen stehen namentlich folgende Nachtheile entgegen: grosse Gefahr durch Explosion bei der Bereitung; Angriff der eisernen Schiesswaffe durch den Gehalt an chlorsaurem Kali; hoher Preis der Bestandtheile, der sich jedoch durch die billige Fabrikation zum Theil wieder ausgleicht.

Die Wirkung des Pulvers von Augendre beruht jedenfalls auf einer Oxydation der Bestandtheile des Blutlaugensalzes und des Zuckers durch den Sauerstoff des chlorsauren Kalis unter Bildung von Gasen ähnlicher Art wie die aus dem gewöhnlichen Schiesspulver. Näheres über die Verbrennung des neuen Pulvers ist jedoch zur Zeit nicht ermittelt. Auch liegen keine praktischen Erfahrungen über seinen Gebrauch vor. Es wäre wohl möglich, durch Abänderung des Satzes eine Mischung zu finden, welche sich ebenso sicher handhaben lässt, wie das schwarze Pulver.

Pyroxylin.

Geschichte.

Im Jahre 1833 fand Braconnot, dass Baumwolle, Papier, Stärkemehl u. dergl. durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure sich in einen sehr entzündlichen Körper umwandle, den er Xyloidin (von *ξύλον*, Holz) nannte; in Bezug auf die Bildung dieses Körpers wiess Pelouze 1838 nach, dass die Elemente der Salpetersäure in die Zusammensetzung der organischen Substanz eintreten. Später unternahm Schönbein Untersuchungen über die Einwirkung der concentrirten durch Zumischung von Schwefelsäurehydrat verstärkten Salpetersäure, welche ihn im Beginn des Jahres 1846 auf die Entdeckung führten, dass die Baumwolle von dieser Flüssigkeit ohne Aenderung ihrer anatomischen Form in einen noch entzündlicheren, sehr explosiven, nach Art des Schiesspulvers verbrennenden Körper verwandelt werde, den er „*Schiessbaum-*

wolle“ nannte, wofür Pelouze nachher den Namen *Pyroxylin* (von *πυρ* Feuer, und *ξύλον*, Holz) vorschlug. Die bekannten Versuche von Pelouze über das Xyloidin liessen andere Chemiker den von Schönbein eingeschlagenen Weg errathen; so fand zuerst Böttger das Geheimniss der Zubereitung, der sich nachher mit Schönbein verständigte. Noch in demselben Jahre 1846 übernahm der Bundestag gegen eine entsprechende Entschädigung von den Erfindern die Methode der Zubereitung der Schiessbaumwolle als Ersatzmittel des Pulvers für Feuerwaffen. Die durch eine Bundescommission zu Mainz gepflogene ausführliche Prüfung über den Werth des neuen Präparates für das Militärwesen wurde durch die Ereignisse des Jahres 1848 unterbrochen, bis Oesterreich im Jahre 1853 das inzwischen vom General v. Lenk ausgebildete Verfahren von dem Bundestag durch Vertrag übernahm.

Die Schiessbaumwolle ist von dem Xyloidin sowohl in der Zusammensetzung, als in dem Verhalten gegen Lösungsmittel verschieden. Sie ist ein Product desjenigen Processes, den man in der organischen Chemie „*Nitrirung*“ zu nennen pflegt, eine sogenannte „*Nitroverbindung*“, d. h. eine Verbindung, welche mittelst Salpetersäure nicht durch Oxydation, sondern durch Substitution gebildet wird. Diese Substitution erstreckt sich auf einen Theil des Wasserstoffs, der durch eine Atomgruppe aus den Elementen der Salpetersäure ersetzt, ausgeschieden und in demselben Augenblick zu Wasser oxydirt wird. Dabei bleibt die Constitution des nitrirten Körpers unangetastet, so zwar dass die ursprüngliche organische Verbindung, wie dies bei der Schiessbaumwolle in der That der Fall ist, sich in der Regel auf dem Weg der entgegengesetzten Substitution wieder herstellen lässt. Wie aus der Natur dieses Nitrirungsprocesses hervorgeht, so findet dabei keinerlei Gasentwicklung statt. Bei der Baumwolle, welche bekanntlich nur aus Cellulose oder Holzfaser besteht, ist die Nitrirung ein so leichter Eingriff, dass nicht nur die eigentliche chemische Constitution, sondern auch die pflanzenanatomische Form dieses Körpers bestehen bleibt. Die Umänderung in Schiessbaumwolle kann daher äusserlich nicht wahrgenommen werden und man hat kein scharfes Kennzeichen, um den Fortschritt und die Beendigung des Processes zu beurtheilen. Darin, aber auch in einigen anderen Nebenumständen, — namentlich in der Beschaffenheit der anzuwendenden Baumwolle und der Reinigung des fertigen Productes — bietet der sonst sehr einfache Prozess der Nitrirung der Baumwolle sehr namhafte Schwierigkeiten, welche die Beschaffenheit und den Werth des Productes nur allzusehr in Frage stellen. In der That ist die Umwandlung der Baumwolle in einen explosiven Körper im Allgemeinen eine höchst leichte Aufgabe; es genügt, sie einige Augenblicke in die mit Schwefelsäure verstärkte Salpetersäure einzutauchen und nach dem Auswaschen zu trocknen. Aber die Herstellung eines brauchbaren und haltbaren Productes von stets gleicher Zusammensetzung und gleichen Eigenschaften erfordert ausserordentliche Umsicht, Sorgfalt und Ausdauer bei der Behandlung.

Darstellung.
Allgemei-
nes: die
Baumwolle.

Zunächst handelt es sich um die Vorbereitung der Baumwolle. Sie ist nicht die einzige Form, in welcher die Cellulose zu Gebote steht, Flachs, Hanf und verschiedene andere Pflanzenstoffe bestehen ebenfalls daraus, aber die Baumwolle ist vorzugsweise dazu geeignet, weil sie das wohlfeilste, weitaus das reinste Material ist und aus hohlen röhrenförmigen Fasern von sehr dünnen Wänden besteht, die ungleich leichter von den Agentien durchdrungen werden, als die dickwandigen Röhrenfasern des Flachses etc. Man verwendet am besten die unter der Bezeichnung „*Sea Island*“ bekannte Sorte, nachdem sie die in den Spinnereien übliche Vorbereitung erlitten hat, d. h. von allem Staub, Samenkapseln u. dergl. Einmengungen befreit und durch Krempeln zu einer gleichmässigen lockeren Masse gekämmt ist, theils auf diese Art nur geöffnet, zuweilen auch lose gezwirnt. Der mechanisch gereinigten und gelockerten Baumwolle haften immer noch einige fremde Stoffe und namentlich fette Theile an, welche sie schwer benetzbar machen und so ein Hinderniss für den gleichmässigen Angriff der Säure abgeben. Es ist daher unerlässlich, die gekrempelte Baumwolle hintereinander erst mit verdünnter Aetznatronlauge, dann mit verdünnter Säure auszuziehen und nach jeder Behandlung mit destillirtem Wasser zu waschen. Crum begnügt sich nicht mit der blos gekrempelten, sondern bedient sich der schon gebleichten Baumwolle und kocht auch diese zuerst mit verdünnter Natronlauge, dann mit verdünnter Salpetersäure aus, während er sie nach jeder Operation in einem Sack bis zum Verschwinden der Reaction der ablaufenden Flüssigkeit mit Wasser auswäscht. Bei dieser Behandlung verlor die Baumwolle 5,6 Proc. ihres Gewichts und hinterliess nach dem Verbrennen nur noch 0,09 Proc. Asche.

In jedem Fall und wie die Baumwolle auch behandelt sein mag, ist sie vor der Anwendung, bis auf einige besondere Fälle (für Collodium), erst völlig auszutrocknen. Jeder Rückhalt an Feuchtigkeit ist für die Explosivkraft nachtheilig, weil er von der nitirenden Säure sofort aufgenommen wird, sie im Augenblick des Angriffs verdünnt und ihrer Wirkung dadurch eine andere Richtung giebt. Insofern giebt sich von selbst die Regel, die Baumwolle nicht im getrockneten Zustande aufzubewahren, sondern unmittelbar vor der Anwendung zu trocknen.

Die Säure.

Die so vorbereitete Baumwolle muss nun in der zur Nitrirung geeigneten Flüssigkeit behandelt werden. Dazu dient entweder ein Gemenge von Salpeter mit Schwefelsäure (wovon weiter unten beim Collodium die Rede sein wird), oder gewöhnlicher für die als explosives Präparat dienende Schiessbaumwolle ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure. Diese letztere wirkt zwar bei der Nitrirung nicht unmittelbar mit, aber ihr Zusatz macht die Herstellung der Schiessbaumwolle viel billiger, weil man stets soviel Flüssigkeit anwenden muss als nöthig ist, um die Baumwolle bequem untertauchen zu können und die blosse Salpetersäure viel theurer ist, als ein gleiches Mass des Gemisches mit Schwefelsäure. Ausserdem hält die letztere die

salpetrige Säure und Untersalpetersäure zurück, von welchen die käufliche Salpetersäure nie frei ist.

Völlige Reinheit und Trockenheit der Baumwolle vorausgesetzt, sind auf die Beschaffenheit des Präparates von Einfluss: das Verhältniss der beiden Säuren und ihre specielle Stärke, Zeit und Temperatur der Einwirkung, Verhältniss der Baumwolle zu dem Säuregemisch und wahrscheinlich auch der Gehalt der Salpetersäure an Untersalpetersäure. Je nach diesen Bedingungen, von denen der Wassergehalt des immer concentrirt aber doch von verschiedener Stärke angewendeten Säuregemisches die entscheidendste ist, hat das Präparat verschiedene Eigenschaften, wenn sich auch das äussere Ansehen gleich bleibt. Im Allgemeinen kann man sagen, dass sehr starke Säuren auch ein sehr explosives aber weniger gut in (alkoholhaltigem Aether) lösliches, schwächere Säuren ein darin sehr lösliches Product, aber von geringerer Explosivkraft geben. Das unter allen Umständen gleiche Ansehen des Productes erklärt zur Genüge das geringe Gewicht, welches die verschiedenen älteren Beobachter auf obige Bedingungen legten, also auch die auffallenden Schwankungen in den Vorschriften. Während z. B. Schmidt und Hecker nähere Angaben über Menge und Stärke der Säuren überhaupt unterlassen, geben Andere die folgenden bald mehr bald weniger bestimmte Verhältnisse:

Darstellung.
Allgemeines;
die Säure.

		Kerckhoff und Reuter	Crum	Fehling	Zu le Bouchet in Frankreich	Lenk
Salpetersäure	Stärke	Stärkste	1,517	1,45	—	1,48 bis 1,50
	Menge	1 G.-Th.	3 Vol.	80 bis 90 G.-Th.	1 G.-Th. = 1 Vol.	1 G.-Th.
Schwefelsäure	Menge	1 G.-Th.	1 Vol.	240 bis 270 G.-Th.	2,46 G.-Th. = 2 Vol.	3 G.-Th.
	Stärke	Gewöhnl.	1,84	Käufliche	—	66° B.

Während es klar ist, dass das bei der Umwandlung der Baumwolle gebildete Wasser verdünnend auf das Säuregemisch wirkt, dass diese Aenderung in der Stärke also auch in der Wirkungsweise der Säuren nur dann verschwindend wird, wenn eine verhältnissmässig grosse Menge Säure mit der Baumwolle in Wechselwirkung gebracht wird, enthalten die meisten Quellen über das Verhältniss des Gewichtes der zu behandelnden Baumwolle zu dem des Säuregemisches gar nichts und wo sich Angaben finden, gehen diese sehr auseinander. So empfehlen Kerckhoff und Reuter auf 1 Gew.-Thl. Baumwolle 48 Gew.-Thle. Säuregemisch, zu le Bouchet nahm man etwa 12 Gew.-Thle. (auf 100 Grm. Baumwolle 1 Liter), Lenk schreibt 320 Gew.-Thl. vor. Selbstverständlich kommt dabei wieder in Betracht, wieviel Antheile Baumwolle hintereinander mit ein und

Darstellung; demselben Säuregemisch behandelt werden, in welcher Beziehung man sich sehr beschränken muss, wie denn überhaupt festzuhalten ist als **Allgemein-** Anhaltspunkt, dass jede einigermaßen fühlbare Schwächung des Säuregemisches Aenderung des Productes bedingt.

Temperatur, Was die für die Umwandlung der Baumwolle im Säuregemisch passende Temperatur anbelangt, so weiss man, dass sie keineswegs gleichgültig ist. Bei höheren Temperaturen schlägt der Prozess in eine völlige Zersetzung der Cellulose durch Oxydation um. Pyroxylin bildet sich höchstens noch bei einer Temperatur, wie sie beim Zusammenmischen der beiden Säuren entsteht, aber nicht minder in der Kälte (selbst bei 0° C. und darunter) und den dazwischen liegenden Wärmegraden. Wie man weiss, entsteht bei Anwendung von Wärme mehr die lösliche, in der Kälte mehr die unlösliche aber sehr explosive Art des Pyroxylins. Für die Darstellung der letzteren ist es daher immer rathsam, die Baumwolle nicht unmittelbar nach dem Zusammenmischen der Säuren einbringen, sondern erst nach ihrer völligen Erkaltung und während der Dauer der Einwirkung gehörig abzukühlen.

Dauer der Einwirkung, Die Dauer der Einwirkung scheint, eine geeignete Temperatur vorausgesetzt, von keinem sonderlichen Einfluss zu sein. Schon wenige Minuten genügen, um die Baumwolle in Pyroxylin zu verwandeln. Nach Fehling soll man die Baumwolle 1½ bis 15 Minuten mit dem Säuregemisch in Berührung lassen. Nach Lenk bleiben sie 24 Stunden zusammen.

Die neueren Erfahrungen weisen demnach mit Entschiedenheit darauf hin, dass das Verfahren verschieden ausfallen muss je nachdem das Präparat als explosiver Stoff zum Schiessen und Sprengen oder durch Auflösung zur Bereitung von Collodium bestimmt ist.

der Schiess- Für den ersteren Zweck ist das Verfahren des österreichischen Generals v. Lenk in der Fabrik zu Hirtenberg das am meisten durchgebildete.
baumwolle nach Lenk.

Die zur leichteren Handhabung lose gezwirnte Baumwolle wird nach der Reinigung in Potasche- oder Sodalösung erst an der Luft, dann bei 38° C. völlig ausgetrocknet und in das Säuregemisch S. 215 getaucht. Dieses befindet sich in einem Apparat aus Gusseisen in drei Abtheilungen: eine mit dem Vorrath an Säuregemisch, eine zum Eintauchen, eine dritte zum Fertigmachen der Baumwolle nach dem Eintauchen. In der mittleren Abtheilung sind je 33,6 Kilogr.*) des Säuregemisches, in welches jedesmal 105 Grm. Baumwolle getaucht werden; nach kurzem Eintauchen kommt die einmal getauchte und schwach ausgedrückte Baumwolle in die dritte Abtheilung, worin sie 24 Stunden und zwar im Verhältniss von 1 Gew.-Thl. Baumwolle auf 10½ Säuregemisch 24 Stunden liegen bleibt. Die Concentration der Mischung soll stets auf gleichem Grad erhalten werden**), ebenso die Temperatur durch passende Kühlvorrichtungen.

*) Der Abgang durch Eintauchen muss jedesmal ersetzt werden.

**) Wie? ist in der auch in vielen anderen Punkten unbestimmten Patentbeschreibung v. Lenk nicht näher angegeben.

Nach geschehener Nitrirung handelt es sich um vollständige Entfernung der anhängenden Säuren. Zu dem Ende kommt die vorläufig ausgedrückte Baumwolle in eine Kreisel Schleuder*), worin sie erst für sich, dann unter einem ununterbrochenen Strom Wasser von der Säure bis auf Spuren befreit wird, worauf man sie in Säcken wenigstens 14 Tage in fließendes Wasser einhängt. Zuletzt wird sie in Seifenlösung ausgekocht, getrocknet und mit Wasserglaslösung behandelt von 1,09 specif. Gewicht (auf 1000 Gew.-Thle. Baumwolle 198 Gew.-Thle.). Das Wasserglas soll dazu dienen die Schiessbaumwolle haltbarer zu machen und ihre allzurasche Verbrennlichkeit etwas zu mildern. Die nunmehr fertige Schiessbaumwolle wird abermals in weichem Wasser gewaschen und getrocknet.

Darstellung
der Schiess-
baumwolle
nach Lenk.

Zu le Bouchet in Frankreich, wo man Schiessbaumwolle zu Militärzwecken anfertigte (die Fabrikation ist inzwischen wieder aufgegeben worden), tauchte man die Baumwolle, 200 Grm. jedesmal, in 2 Litres Säuregemisch aus 1 Vol. concentrirter Salpetersäure und 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure, liess die Baumwolle eine Stunde lang in dem Gemisch und schritt zur Reinigung des Productes. Diese bestand im Abpressen, wo bei etwa $\frac{7}{10}$ der Säuren weggingen, dann Waschen 1 $\frac{1}{2}$ Stunden lang in fließendem Wasser, nochmaligem Pressen, um das überschüssige Wasser zu entfernen, Eintauchen in Aschenlauge, zweiter Wäsche in fließendem Wasser, dann drittem Auspressen; zum Trocknen diente ein leinenes aufgespanntes Tuch, durch welches ein Ventilator einen Luftstrom von etwa 60° C. trieb.

Zu le Bou-
chet.

Das Pressen soll den grossen Nachtheil haben, dass die Schiessbaumwolle sich nicht mehr vollständig auswaschen lässt (Melsens). Blosses Waschen mit Wasser scheint überhaupt nicht zu genügen, und es ist gut die Schiessbaumwolle mit etwas Soda zu imprägniren, die man dem letzten Waschwasser zusetzt. Aehnliches that auch früher Lenk, indem er die Schiessbaumwolle 2 Minuten lang mit einer Lösung von kohlensaurem Natron von 2° B. kochte.

Die Eigenschaft der Schiessbaumwolle, sich in Aether u. dergl. aufzulösen, nimmt zu, wenn Wärme (nicht abgekühlte Gemische der Säuren etc.) und wenn nicht zu starke Säuren bei der Bereitung angewendet werden. Die lösliche Schiessbaumwolle verliert diese Eigenschaft, wenn sie nachträglich mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird, umgekehrt verwandelt sich die schwerlösliche aber sehr explosive Schiessbaumwolle in lösliche durch nachträgliche Behandlung in einem Säuregemisch, welches für lösliche Schiessbaumwolle geeignet ist (Mann). Brauchbares lösliches Pyroxylin kann man sowohl mit Salpeter als mit Salpetersäure, beide mit Schwefelsäure gemischt, erhalten. Für die Anwendung von Salpeter empfiehlt Mann auf 1 Gew.-Thl. Baumwolle:

Des lösli-
chen Pyro-
xylin.

*) Von welchem Material diese Centrifuge, ob von Gusseisen oder wovon sonst sein soll, ist nicht gesagt.

Darstellung
des löslichen
Pyroxylins.

20 G.-Th. Kalisalpeter und 31 G.-Th. Schwefelsäure von 1,830 bis 1,835;
od. 34 „ Natronsalpeter „ 66 „ „ „ 1,800*)

Weder Salpeter noch Baumwolle brauchen getrocknet zu werden. Man trägt den ersteren fein zerrieben in die Schwefelsäure und lässt, nachdem er zergangen, die Mischung unter 50° C. erkalten. Die eingetauchte Baumwolle bleibt damit bei 28° bis 30° C. stehen, je länger um so besser. Nach 10 bis 20 Minuten ist das Präparat noch unvollkommen, nach 24 Stunden genügend, nach 6 Tagen noch vorzüglicher. Man wäscht zuerst mit kaltem, dann mit kochendem Wasser, um das schwefelsaure Alkali fortzuschaffen.

Luchs rührt in einem irdenen Gefäss 20 Kilogr. gewöhnliche englische Schwefelsäure mit 9 Kilogr. gröblich gestossenem rohen englischen (Kali-) Salpeter mittelst eines Holzscheites zusammen, etwa 10 Minuten lang, und trägt in die dünne breiartige Masse 1 Kilogr. Baumwolle nach und nach und unter stetigem Umrühren in faustgrossen Flocken ein. Er lässt die Säure solange wirken, bis eine herausgenommene und gewaschene Probe sich leicht in alkoholischem Aether löst; auf diese Art ist man sicher den Zeitpunkt der richtigen Beschaffenheit nicht zu verfehlen. Man wäscht dann die herausgenommene Baumwolle erst in viel Wasser, presst sie dann zwischen Leinen, lässt sie 24 Stunden mit Alkohol übergossen stehen und presst auch diesen zuletzt ab. Der Alkohol entzieht dem Präparat die gelbe Farbe.

Für die Anwendung von Salpetersäure ist nach Hadow das beste Gemisch:

89 Gew.-Thle. Salpetersäure (1,424 specif. Gewicht) mit 104 Schwefelsäure (1,833 specif. Gewicht).

Mann fand folgende Verhältnisse entsprechend, nämlich auf 1 Gew.-Thl. Baumwolle:

12 Gew.-Thle. Salpetersäure von 1,512 bis 1,518 specif. Gewicht und

13 Gew.-Thle Schwefelsäure von 1,632 specif. Gewicht; oder:

12 Gew.-Thle. Salpetersäure von 1,632 specif. Gewicht mit 45

Gew.-Thln. Schwefelsäure von 1,750 bis 1,753 specif. Gewicht.

Man trägt die Baumwolle in das zuvor auf 5° C. abgekühlte Säuregemisch ein, arbeitet gut durch und lässt sie dann 24 Stunden lang bei der geeigneten Temperatur stehen. Eine Temperatur von 0° C. schadet der Wirksamkeit; am günstigsten ist ein Wärmegrad von 5° bis 8° C. Ein solcher von 40° bis 50° C. beschleunigt zwar die Einwirkung sehr, aber nicht immer zum Vortheil des Präparates, doch lässt sich bei dieser Temperatur und einer Behandlung von 2 Stunden ein selbst in wasserfreiem Alkohol lösliches Präparat gewinnen (Mann).

Nach Sutton soll man zur Herstellung eines in absolutem Alkohol

*) Bei Anwendung von doppelt soviel Schwefelsäure von 1,800 specif. Gewicht bei Kali- und 1,790 bei Natronsalpeter kann man doppelt soviel Baumwolle nehmen und erhält doch noch gute Präparate (Mann).

ohne Zusatz von Aether löslichen Pyroxylin 3 Gew.-Thle. Salpetersäure Darstellung: (specif. Gewicht 1,4) mit 4 Gew.-Thln. Schwefelsäure (specif. Gewicht 1,84) mischen, die Mischung auf 80° C. erwärmen und soviel in feine Flocken zertheilte Baumwolle eintragen, als sich in der Flüssigkeit untertauchen lässt. Nach 5 Minuten giesst man die Säure ab, wäscht wiederholt mit Wasser und trocknet das Präparat. Es hat die langfaserige Beschaffenheit verloren und ist kurz und pulverig.

Die Baumwolle nimmt bei der Umwandlung in Pyroxylin an Ausbeute. Gewicht beträchtlich zu, insofern das Gewicht des austretenden Wasserstoffs bedeutend geringer ist, als das der ihn vertretenden Elemente. Dabei ist von vornherein zu erwarten, dass der Betrag der Ausbeute je nach den Bedingungen des Verfahrens sehr ungleich ausfallen muss. In der That erhielten aus 100 Gew.-Thln. trockner Baumwolle:

Teschemacher und Porret . . .	154 Gew.-Thle.
Teschemacher	169 "
Crum	178 "
Pelouze	174 bis 178 "
Hecker und Schmidt	169 "
v. Kerkhoff und Reuter. . . .	176 "
Schröder	166 "
Pettenkofer	167 bis 170 "
Fehling (1. Versuchsreihe mit 10 Grm. Baumwolle)	150 bis 160 Gew.-Thle
ders. (2. " " 30 " ")	160 " 170 "
Gladstone, nach Schönbein's Verfahren . .	173 " 175 "
Man erhielt zu le Bouchet im durchschnittlichen Betrieb	165 "

Wie sehr die Ausbeute von der Art des Verfahrens abhängt, erhellt besonders aus Hadow's Beobachtungen. Ein Gemisch von 1 Aeq. Salpetersäure mit 1 Aeq. Schwefelsäure gab von 100 Baumwolle zwischen 172 und 177 Gew.-Thle. Ausbeute, eines in Aetherweingeist fast unlöslichen aber sehr explosiven Products, wenn der Wassergehalt 1 bis 3 Aeq. über den der einfachen Hydrate betrug; das Gemisch gab dagegen nur 140 bis 160 Gew.-Thle. Ausbeute aber eines löslichen Productes, wenn jener Wassergehalt 4 Aeq. und darüber betrug. Dieselbe Säuremischung mit 3 Atom überschüssigem Wasser gab bei 15° C. ein fast unlösliches Product, bei 54° C. ein vollkommen lösliches; das Pyroxylin ist jedoch in dem erwärmten Säuregemisch keineswegs ganz unlöslich. Als man in obiges Säuregemisch mit 4 Atom überschüssigem Wasser wiederholt eintauchte, so vermehrte sich ihr Gewicht von 100 beim ersten Eintauchen auf 159, beim zweiten auf 163, beim dritten auf 164. In einem Gemisch von 1 Vol. farbloser Salpetersäure (1,521 specif. Gewicht) mit 2 Vol. der stärksten Schwefelsäure stieg das Gewicht der Baumwolle bei wiederholtem Eintauchen zuletzt auf 181,3.

Das Trocknen des fertigen Pyroxylin ist eine Sache, die viel Vorsicht erfordert; bei etwa 50° C. fängt sie an obwohl sehr unmerklich und langsam sich zu zersetzen: bei 100° C. ist die Zersetzung schon merk-

Zersetzung
bei niede-
ren Tempe-
raturen.

lich, mit Geruch nach Salpetersäure, bei 110° C. und darüber sehr deutlich (Pelouze). Während des Trocknens bei 105 bis 110° C. nahm der Kohlenstoff um 2½ Proc. zu (v. Kerkhoff und Reuter), zwischen 55° und 100° C. um 1½ Proc. (Fehling). — Auch im Vacuum findet bei 100° C. langsame Zersetzung bei stetem Gewichtsverlust (21 Proc. in 12 Stunden) statt. — In feuchter Luft soll das Pyroxylin Wasser aufnehmen unter Abgabe der Elemente der Salpetersäure.

Chemischer
Bestand.

Wie aus dem über die Darstellung des Pyroxylins Gesagten hervorgeht, muss der chemische Bestand desselben nach den Umständen verschieden ausfallen. Die verschiedenen Beobachter kamen in der That zu ziemlich abweichenden Ergebnissen, welche in den Analysen von v. Kerkhoff und Reuter, Hecker und Schmidt, Ransome, Crum, Pelouze, Pettenkofer, Gladstone, Fehling und Schönbein zwischen folgenden Zahlen liegen:

für den Kohlenstoff	24,59 Proc.	und 26,4	Proc.	(in einem Fall sogar 27,9%)
„ „ Wasserstoff	2,43	„ „	4,10	„
„ „ Stickstoff	9,30	„ „	14,34	„
„ „ Sauerstoff	58,14	„ „	60,90	„

Constitu-
tion.

Es war folgerichtig auch unmöglich, auf Grund dieser Elementaranalyse zu einer übereinstimmenden Ansicht über die Constitution des Pyroxylins zu gelangen. Während die Anzahl der aus dem Bestand der Baumwolle ausscheidenden Atome Wasserstoff nacheinander zu 0, zu 3, zu 4, zu 5, zu 6 und 7 angenommen wird, lässt man theils eine gleiche, theils eine grössere Anzahl Atome einer Gruppe aus den Elementen der Salpetersäure eintreten. Manche betrachten das Pyroxylin überhaupt nicht als einen Nitrokörper sondern als eine Salpetersäureverbindung. — Einige der aufgestellten Formeln widersprechen sogar dem thatsächlichen Vorgang geradezu, oder lassen ihn doch nach wesentlichen Seiten hin unerklärt. In der That geht die Wirkung der Salpetersäure bei der Umwandlung der Baumwolle in Pyroxylin nicht auf die Bildung einer einzigen bestimmten Verbindung hinaus, sie erfolgt vielmehr allmählig, eine Anzahl von Zwischenstufen durchlaufend, die in der Darstellung des Productes kaum oder doch sehr schwierig von einander zu trennen sind. — Martin unterscheidet vier aber nicht gehörig festgestellte Stufen. — Béchamp nimmt deren drei an, die er als Salpetersäureverbindungen betrachtet; eine davon, $C_{24}H_{17}O_{17} \cdot 5NO_5$, ist das eigentliche Pyroxylin*), welches kalt bereitet eine unlösliche und warm bereitet als lösliche Modification auftritt. — Hadow's Untersuchungen führten ihn auf die Annahme von dreierlei**) Verbindungen nämlich:

*) Die beiden anderen sind daraus, eine $C_{24}H_{17}O_{17} \cdot 4NO_5$ durch Ammoniak, die zweite $C_{24}H_{17}O_{17} \cdot 3NO_5$ durch Kali darstellbar.

**) Eine vierte ist wahrscheinlich mit Xyloidin identisch.

$C_{36}H_{21}(9NO_4)O_{30}$, sehr explosiv, unlöslich in alkoholischen Aether, löslich in Essigsäure;

$C_{36}H_{22}(8NO_4)O_{30}$, explosiv, völlig löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Essigsäure;

$C_{36}H_{23}(7NO_4)O_{30}$, sehr entzündlich, löslich in Aether und Essigsäure.

Blondeau sprach die Ansicht aus, dass dem Pyroxylin eine eigene isomere Modification der Cellulose zu Grunde liege, die „*Fulminose*“, welche auch durch Wärme und starke Säuren, so im Pergamentpapier, gebildet werde; eine andere davon verschiedene ebenfalls isomere Modification, das „*Fulminam*“ bilde das Xyloidin. Das Pyroxylin betrachtete er in einer späteren Untersuchung als den Aether eines dreiatomigen Alkohols; noch später als ein Säureanhydrid von geringer Beständigkeit = $C_{24}H_{24}O_{20}5NO_5$.

Für die Lenk'sche Schiessbaumwolle fanden Redtenbacher, Schrötter und Schneider die Formel $C_{12}H_7(NO_4)_3O_{10}$, die auch Abel bestätigt, während Pelouze, der die Lenk'sche mit der zu le Bouchet fabricirten Schiessbaumwolle für identisch hält, dafür $C_{24}H_{18}O_{18}, 5NO_5$ giebt. Ihr Aschengehalt wechselt zwischen 0,63 bis 1,14 Proc.; ihr Wassergehalt ist im Durchschnitt 2 Proc., steigt aber zuweilen bis 8 Proc. (Abel). Sie ist im Allgemeinen haltbar, röthet aber nach einiger Zeit öfter Lackmus.

Das Pyroxylin ist nur ausnahmsweise kurz und pulverig, fast bei allen Darstellungen faserig, von der Form der Baumwolle. Die explosiven Arten, also die eigentliche Schiessbaumwolle filzen sich stark und knirschen beim Auseinanderziehen der Flocken; die löslichen Gattungen sind weich und milder im Anfassen. Keine Art Pyroxylin löst sich im Wasser; längere Zeit damit gekocht und wieder getrocknet zeigt es keine merkliche Zersetzung; das explodirende Pyroxylin verliert diese Eigenschaften durch Kochen in Wasser nicht. Das Pyroxylin kann unter Wasser ohne Zersetzung aufbewahrt werden (Abel).

In Alkohol ist die in der Wärme dargestellte kurze pulverige Art des Pyroxylin löslich (Sutton); auch die aus einem Gemenge von 13 Thln. Schwefelsäure mit 3 Atomen Wasser und 12 Thln. Salpetersäure mit 1 Atom Wasser bei 40° bis 50° C. dargestellte (Mann); alle übrigen Sorten nicht. In reinem Aether ist das Pyroxylin fast oder völlig unlöslich; damit übergossen quillt es aber, unter Verlust seiner faserigen Form, nach kurzer Zeit zu einer dicken kleisterartigen Gallerte auf. Diese Gallerte löst sich aber sofort durch Hinzufügen von starkem Weingeist völlig, oder doch nur unter Hinterlassung von sehr geringen Resten auf. Alkoholhaltiger Aether ist also hier das eigentliche Lösungsmittel. Der Erfahrung zufolge löst er Pyroxylin in feuchtem Zustande stets leichter als getrocknetes, und Präparate von verschiedener Darstellung mit ungleicher Leichtigkeit. Bei 0° C. dargestellt löst sich das Pyroxylin sehr langsam und unvollkommen, bei 5° bis 8° C. erst vollständig (Mann). Ebenso scheint die Löslichkeit in Aetherweingeist mit

Äussere
Beschaffen-
heit.

Löslichkeit.

der Menge der angewendeten Schwefelsäure abzunehmen (Mann). Die passendsten Verhältnisse sollen sein 8 Thle. gewöhnlicher Aether mit 1 Thl. absolutem Alkohol (Mann), oder Aether mit letzterem bis zum specif. Gewicht von 0,67 bis 0,77 vermischt (Edwards). Die Lösungen lassen sich ohne Fällung noch mit viel Aether verdünnen. Sie hinterlassen nach dem Verdunsten das sonst unveränderte Pyroxylin in der Gestalt von einem dünnen, festzusammenhängenden Häutchen, welches entweder glasartig durchsichtig, oder nach Umständen opalisirend ist. Letzteres namentlich, wenn die angewendete Säure Untersalpetersäure enthielt (Mann).

Auch in Essigäther (Schönbein; Richier; Gladstone) ist das Pyroxylin auflöslich, ebenso in essigsauerm Methyl (Richier) und in Methylalkohol, wovon 1 Liter noch leicht 80 Grm. auflöst. Alkohol fällt das Pyroxylin daraus (Plessy und Schlumberger). Essigsäure löst es nur schwer (Gladstone), oder gar nicht auf (Schönbein; Béchamp).

Kupferoxydammoniak löst Pyroxylin zu einer klaren grünen Flüssigkeit auf (Mulder).

Verhalten
zu Säuren.

Schwefelsäure von 1,5 bis 1,7 specif. Gewicht löst Pyroxylin in der Kälte so leicht wie gewöhnliche Baumwolle ohne Färbung; bei Temperaturerhöhung tritt Zersetzung ein und bei 100° reichliche Entwicklung von Gas und zwar Kohlensäure und Stickoxyd (v. Kerkhoff und Reuter). Salpetersäure von 1,45 specif. Gewicht löste bei langsamer Erwärmung von 38° bis auf 67° C. 20 Gew.-Thle. Pyroxylin ohne Gasentwicklung zu einer durchsichtigen Flüssigkeit; sie lässt durch Verdünnen mit Wasser unverändertes Pyroxylin in Form eines Niederschlags fallen; bei 113° C. entwickelt die Lösung Dämpfe von Untersalpetersäure (Porret). In dem Gemisch beider Säuren ist Pyroxylin kaum oder doch nur sehr wenig löslich.

Verhalten
zu Alkalien.

Kohlensaure Alkalien lösen Pyroxylin nur schwer, Aetzkalkilauge in der Kälte langsam, bei 60° C. rasch, aber nicht unzersetzt (Kerkhoff). Es entbindet sich Ammoniak unter Bildung einer braunen Flüssigkeit, welche auf Säurezusatz Kohlen- und salpetrige Säure mit Aufbrausen entwickelt (Vohl). Pyroxylin, wenigstens die explosibeleren Arten, trocken mit Ammoniakgas zusammengebracht, absorbiren dasselbe und verwandeln sich zuletzt, ohne Aenderung der faserigen Form in eine schmutziggelbe Wolle, welche mit derselben Kraft explodirt, wie vorher. Das Ammoniakpyroxylin verbindet sich wieder mit Salzsäure (Blondeau). Flüssiges Ammoniak löst Pyroxylin in der Kälte schwer; kochend dagegen leichter zu einer braunen Flüssigkeit auf, in beiden Fällen wohl ebenfalls unter Zersetzung.

Verhalten
zu Reduc-
tionsmitteln.

Durch Behandlung mit Reductionsmitteln, durch Schwefelwasserstoff — Schwefelkalium (Hadow), durch Schwefelammonium (Pettenkofer) oder durch Eisenchlorür (Béchamp), lässt sich das Pyroxylin rückwärts wieder in Cellulose umwandeln.

Das Pyroxylin ist sehr geneigt sich bei der Aufbewahrung freiwillig

lig zu zersetzen. Es macht dabei keinen Unterschied, ob die Gefässe geschlossen sind oder nicht, aber das Licht und selbst mässige Wärmegrade üben dabei Einfluss und unterstützen sich gegenseitig. Zuweilen haben sich Proben zehn selbst fünfzehn Jahr lang unverändert erhalten (Chevreul); in anderen Fällen blieben von verschiedenen Proben gleicher Darstellung, unter anscheinend gleichen Umständen, eine Anzahl unverändert, ein anderer Theil zersetzte sich (von 28 Proben 16, Pelouze und Mauray). Diese freiwillige Zersetzung tritt erst allmählig, nach Monaten und Jahren, ein und ist von sehr langsamem Verlauf. Zuerst verliert das Pyroxylin, aber ohne Aenderung seiner Textur, sehr auffallend an Umfang und schwindet auf den zehnten Theil desselben; unter Entwicklung von rothen salpetrigen Dämpfen verliert es allmählig die Form der Pflanzenfaser, zuletzt soweit, dass auch unter dem Mikroskop nichts mehr davon zu entdecken ist, und verwandelt sich zuletzt in eine feuchte klebende Masse, die nur noch einen kleinen Theil des anfänglichen Umfangs einnimmt. Die Wände des Gefässes sieht man dabei öfter mit Krystallen bedeckt. Die entstandene gummiartige Masse wird nach einiger Zeit schwammig, schwillt dann wieder unter verstärkter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen auf das anfängliche Volum des Pyroxylics, verliert das Gummiartige und wird weiss und zerreiblich.

Freiwillige
Zersetzung.

Der amorphe Rückstand reagirt und schmeckt sauer; er verliert im teigigen Zustand im Vacuum über Schwefelsäure 38 Proc. seines Gewichtes (de Luca). Er besteht nach dem Trocknen bei 100° aus 78 Proc. in Wasser löslichen und 14 Proc. in Alkohol löslichen Stoffen, nämlich aus Gummi und aus Glycose, d. h. einer Art Zucker, welche gährungsfähig ist, Kupferoxyd reducirt und den Geruch des Honigs besitzt. Beide Stoffe machen fast das ganze Gewicht des Rückstandes aus; dazu kommen noch Oxalsäure, Ameisensäure, etwas Essigsäure und eine noch unbekannte Säure (Luca). Ob die Neigung zu freiwilliger Zersetzung von unvollkommener oder wie Andere wollen von zu starker Nitrirung herrührt, oder ob Anwendung von zu grossem Ueberschuss an Schwefelsäure oder ein kleiner Rückhalt derselben beim Auswaschen die Veranlassung abgiebt, ist eine bisjetzt nicht zum Abschluss gebrachte Frage. Nach den Beobachtungen von Melsens sind die Bedingungen der Haltbarkeit beim Aufbewahren: Zusatz von etwas Ammoniak, oder besser Aetznatron zum letzten Waschwasser (wie auch Mauray bestätigte), dann vollkommen trockner Zustand. Auf diese Art behandelt veränderte eine Probe einen Monat lang im Wasserbad erhitzt Lakmuspapier nicht, nach Zusatz von einem Tropfen Wasser in wenigen Minuten; nach 15jähriger Aufbewahrung war keine Veränderung bemerklich.

Aehnlich nur von rascherem Verlauf scheinen die ohne Verpuffung vor sich gehenden Zersetzungen des Pyroxylics durch Hitze, wenn diese sehr allmählig einwirkt und höchstens auf 60° bis 100° gesteigert wird. Bei plötzlicher Einwirkung und höherer Temperatur zersetzt es sich mit Detonation; bei rascherer Erhitzung, welche hierbei den Erfolg höhe-

Explosive
Zersetzung.

Explosive
Zersetzung.

rer Wärmegrade hat, reicht oft eine Temperatur unter 100°C . hin. Beim Erhitzen im Oelbad explodirte Pyroxylin bei 130° noch nicht, bei 150° nach 12 Minuten, bei 175° nach 30 Secunden, bei 200° nach 12 Secunden, bei 230° augenblicklich (Schönbein); Lenk'sche Schiessbaumwolle bei 136° , nach Melsens bereitete bei 180°C .; im Allgemeinen bei viel niedrigerer Temperatur als Pulver (vergl. S. 203). Reiben mit Glaspulver entzündet sie nicht (Schönbein), wohl aber und zwar ziemlich leicht ein Schlag mit dem Hammer unter starkem Knall, aber es explodirt nur die getroffene Stelle; auch beim Entzünden einer Flocke am Licht bleibt stets der zwischen den Fingern zusammengedrückte Theil unzersetzt. Ueberhaupt hängt die Art der explodirenden Verbrennung sehr von der Lockerheit und Dichte, sowie von der Intensität der Entzündungswärme ab. Bei der Fabrikation der Schiessbaumwolle im Grossen sind mehrfach Explosionen vorgekommen, bei denen besondere bis jetzt nicht gehörig erklärte Ursachen zu Grunde liegen. Zu Dartford explodirte der Vorrath in der Trockenkammer, wobei 20 Menschen das Leben verloren, bei wenig über 80°C ., zu le Bouchet die mit Dampf geheizte Trockenkammer bei einer Temperatur, die sicher 62° nicht überstieg. Man glaubt, dass die in Folge langsamer freiwilliger Zersetzung sich entwickelnde Wärme, in den grösseren Massen Schiessbaumwolle sich anhäufend, bis zur Explosionstemperatur steigen kann. Wenn die zum Trocknen bestimmte Luft in Räumen aus Mauerwerk oder Metall erhitzt wird, so entzündet sich Pyroxylin leichter, als wenn die Luft an Dampfröhren erhitzt wird.

Bei der Explosion verbrennt das Pyroxylin ohne oder fast ohne Rückstand zu Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Wasserstoff, Stickstoff, auch wohl Stickoxyd und Cyan. Das entwickelte Gasgemenge reducirt in der Glühhitze Kupferoxyd (Pettenkofer), lässt sich anzünden und brennt mit blauer Flamme, die sich z. B. nach dem Sprengen in Steinbrüchen in den Klüften fortpflanzt (Combes). Was die Menge der entwickelten Gase anlangt, so erhielten von 1 Gramm Pyroxylin bei der Verbrennung im Vacuum:

Hecker und Schmidt	Teschemacher und Porret
556 — 598 — 609 — 589 — im Mittel 588	483 C.C.*)
(bei 0° und 760^{mm} gemessen). Karoly erhielt bei der Verbrennung unter hohem Druck 574 C. C. C. Gas (bei 0° und 1 Meter gemessen**).	

Die Explosionsgase der Schiessbaumwolle sind seiner Zeit von Hecker und Schmidt sowie von Teschemacher und Porret, neuerdings aber auch von Karolyi untersucht, von Letzterem mit der Rücksicht auf den Einfluss, den es hat, je nachdem die Schiessbaumwolle im Vacuum oder unter Druck wie in Feuergewehren verbrennt. Er be-

*) In dieser Zahl ist wahrscheinlich das gebildete Wasser nicht mitbegriffen.

**) Aus 1 Grm. mit Ammoniak gesättigte explosive Baumwolle erhielt Blondeau 955 C. C. Gas.

diente sich dazu der S. 204 beschriebenen Vorrichtung. Folgendes waren die Ergebnisse in Volumprocenten: Explosions-
gase.

	Hecker und Schmidt	Tesche- macher und Porret	Károlyi	
	im Vacuum			bei hohem Druck
Kohlenoxyd	37,91	19,02	28,55	23,95
Kohlensäure	13,32	7,63	19,11	20,82
Grubengas	—	—	11,17	7,24
Oelbildendes Gas . . .	4,63	—	—	—
Cyan	—	3,79	—	—
Stickoxyd	15,35	18,08	8,83	—
Stickstoff	4,03	3,82	8,56	12,67
Wasserdampf	24,76	47,66	21,93	25,34
Wasserstoff	—	—	—	3,16
	100,00	100,00	93,15*)	93,18*)

*) Das Fehlende ist ein Ueberschuss an Kohlenstoff.

Es ist demnach offenbar bei der Explosion der Schiessbaumwolle die Verbrennung unter allen Umständen eine unvollständige und das Ergebniss unter starkem Druck wesentlich verschieden von dem im Vacuum. In dem letzteren treten neben Kohlenwasserstoff erhebliche Mengen von Stickoxyd auf; bei hohem Druck wird es von dem ersteren zu Stickstoff reducirt.

Als explosive Verbindung bietet die Schiessbaumwolle an sich und dem Pulver gegenüber folgende Vortheile: die Fabrikation ist viel einfacher, auch bis zum Trocknen ausschliesslich gefahrlos; sie ist reinlich, nicht abschwärzend und giebt keinen Staub; sie verbrennt ohne Rauch und ohne festen Rückstand; sie entwickelt beträchtlich mehr Kraft als Pulver. Die gegenüberstehenden Nachtheile sind: die lockere faserige Beschaffenheit, die es schwierig macht, einem gleichen Gewicht der Ladung ein gleiches Volum zu geben; die Neigung zu freiwilliger Zersetzung und Explosion beim Trocknen und beim Aufbewahren; ferner die Schwierigkeit ein Präparat herzustellen von durchaus gleicher Wirksamkeit; der Umstand, dass Schiessbaumwolle zusammengepresst nicht mehr explodirt; die Verdichtung von Feuchtigkeit in den Läufen der Schiesswaffen; die zerstörende Kraft auf diese Läufe theils chemisch durch Entwicklung von Salpeterdämpfen, was sich jedoch vermeiden lässt; theils mechanisch durch

Werth für
Feuerwaf-
fen.

Entwickelte
Kraft.

Zersprengen. Flintenläufe, die sonst Ladungen von 27,5 Grm. Pulver ertrugen, zersprangen fast alle mit 7 bis 8 Grm. Schiessbaumwolle; statt 3000 Schuss zu 8 bis 10 Grm. Pulver hielten die Gewehre nur 500 Schuss zu 2,86 Grm. Schiessbaumwolle aus. Lenk suchte der allzuraschen Wirkung durch die Behandlung des Präparates mit Wasserglas entgegen zu wirken, aber auch dadurch, dass er der Ladung mehr Umfang bei kleinerem Gewicht giebt, z. B. $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ vom Gewicht der Pulverladung bei 1,1fachem Volum. Die nach Lenk's Art dargestellte Schiessbaumwolle besteht aus lose gezwirnten Fäden; diese werden zu einem etwas lockeren Tau verwoben, woraus man die Patronen für Flinten abschneidet und in Hüllen von steifer Pappe einsetzt. Für Kanonen stellt man die Patronen durch Aufrollen auf eine hohle Spindel von Pappe oder Holz her.

Insofern die Schiessbaumwolle beim Explodiren gänzlich in Gas aufgeht, muss die entwickelte Kraft grösser sein als beim Schiesspulver, welches nur zum dritten Theil zu Gas wird. Beim Schiessen ist 1 Cubikf. Baumwolle 1 Cubikf. Pulver wenigstens gleichwerthig, der erstere wiegt 11 Pfd., der zweite 50 bis 60 Pfd., so dass 1 Gew.-Thl. Schiessbaumwolle $4\frac{1}{2}$ bis $5\frac{1}{2}$ mal soviel wirkt als Pulver, andere nehmen 13 bis 14 Gew.-Thle. Pulver gleich 5 Grm. Schiesspulver, d. h. die 2,6 bis 2,8-fache Kraft, noch andere setzen sie der des besten Jagdpulvers gleich.

Mangel zum
Schiessge-
brauch.

Im Ganzen sind die Schwierigkeiten bei der Schiessbaumwolle so gross, dass man sie fast allerorten zum Kriegsgebrauch aufgegeben hat. Eben die Fehler, die ihr bei den Feuerwaffen entgegenstehen, fallen bei der Anwendung zum Sprengen in Gruben, Steinbrüchen etc. weg, wie die Verdichtung von Wasserdämpfen, die Entwicklung von salpetrigen Dämpfen; oder sie kehren sich in Vorthail um, wie die zu rasche Verbrennung, die den Gewehrläufen gefährlich wird. Die Zerklüftung beim Sprengen greift viel weiter um sich, als bei Pulver. Mauray setzt die Wirkung der Schiessbaumwolle in weichem Gestein auf die doppelte des Pulvers, in hartem auf die fünffache für gleiches Gewicht, Lenk giebt sie zum 6fachen an; ebenso fand man sie beim Festungsbau in Comorn.

Collodium.

Aus diesem ihrem eigentlichen Bereich als explosiver Stoff ist die Schiessbaumwolle wiederum durch die weiter unten zu erwähnenden Mittel, namentlich das Nitroglycerin, verdrängt. Eigentliche Wichtigkeit hat sie daher nur in ihrer Anwendung zu „*Collodium*“, wie man das in Aetheralkohol gelöste oder daraus durch Verdunsten in zusammenhängenden Schichten zurückbleibende Pyroxylin nennt. Schon Menard und Flores Domonte beobachteten 1846 die Löslichkeit desselben, aber die Anwendung kam erst später von Amerika herüber. Sie erstreckt sich auf die Wundarzneykunst und die Photographie. Nach Luchs übergiesst man zur Darstellung von Collodium das nach seiner Methode (S. 218) dargestellte Pyroxylin mit 2 Gew.-Thln. Alkohol, welchem man 15 bis 20 Gew.-Thle. rectificirten Aether zufügt. — Auch zum Filtriren von Säuren kann nitrirte Baumwolle unter Umständen gute Dienste leisten (Böttger).

Wenn man ungeleimtes Papier ebenso behandelt wie zu Pyroxylin bestimmte Baumwolle, so wird es explosiv. Man taucht am besten sogenanntes Pflanzenpapier etwa 2 Minuten in ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure mit ebensolcher Schwefelsäure zu gleichen Volumen und wäscht dann hintereinander erst mit Wasser, dann mit ammoniakhaltigem und zuletzt wieder mit reinem Wasser und lässt dann trocknen. Solches explosives Papier („Pyropapier“) ist zu Zündspiegeln für Zündnadelgewehre verwendet worden.

Sonstige explosive Nitroverbindungen.

Unter dem Namen „weisses Schiess- und Sprengpulver“ ist vor einigen Jahren von dem Artilleriehauptmann E. Schultze in Berlin die Bereitung eines explosiven Stoffes angegeben und in vielen Ländern patentirt worden, welche in einer Nitrirung der Holzsubstanz besteht. Das Verfahren ist das folgende:

Hartes Holz wird in dünnen Blättern von der Stärke des künftigen Pulverkornes zertheilt und diese Blätter mittelst eines Durchschlags in regelmässige kleine Stücke zerschnitten. Das so zubereitete Holz unterliegt zuerst einer Reinigung, welche die Entfernung der Saftbestandtheile bezweckt, so weit irgend thunlich. Mehrere Stunden andauerndes Kochen in verdünnter Sodalösung, zweimal wiederholt, Auswaschen mit Wasser, Durchleiten von Dampf in Siebkästen, abermals Waschen in Wasser, Trocknen, Behandeln mit Bleichkalk (Chlor), darauf Waschen erst mit kochendem, dann kaltem Wasser und schliesslich Trocknen sind die Reinigungsarbeiten. Es folgt die Behandlung mit dem Gemisch aus 40 Gew.-Thln. Salpetersäure von (1,48 bis 1,50) und 100 Gew.-Thln. Schwefelsäure (von 1,84). In 100 Gew.-Thln. des abgekühlten Gemisches werden 6 Gew.-Thle. der gereinigten Holzmasse eingetaucht, 2 bis 3 Stunden umgerührt während man das Gefäss von aussen abkühlt; dann die Säure in der Kreiselshleuder (Centrifuge) entfernt, das Product 2 bis 3 Tage in Wasser eingeweicht, in ganz schwacher Sodalösung gekocht, wieder ausgewaschen und getrocknet. Bis dahin wäre das Präparat nur eine Art Pyroxylin aus Holz, aber es wird zum Schluss noch mit salpetersauren Salzen getränkt. Man rührt 100 Gew.-Thle. nitrirtes Holz in eine Lösung von 26 Thln. Kalisalpeter (statt dessen auch 22½ Thle. Kalisalpeter mit 7½ Thln. salpetersaurem Baryt) in 220 Thln. Wasser eine Viertelstunde lang durch und trocknet die getränkte Masse 12 bis 18 Stunden lang in Kammern bei 32° bis 44° C.

Das weisse Pulver von Schultze, aus den bei der Schiessbaumwolle erhobenen Gründen wenig für Feuerwaffen geeignet, schien bei seiner Billigkeit und kräftigen Wirkung, welche das gewöhnliche Pulver um das 2 bis 3fache übertrifft, eine Zeit lang sich zum Gebrauch an Sprengarbeiten Bahn zu brechen, ist aber vermuthlich ebenfalls durch das Nitroglycerin verdrängt worden.

Es lag nahe statt Holz, wie bei Schultze's Verfahren, den soge-

Schultze's
Sprengpul-
ver.

nannten „Holzzeug“ anzuwenden, welcher heut zu Tage in ausgedehntem Mass in den Holzschleifereien als Papierstoff angefertigt wird und aus fein zerfasertem Holz besteht. Nitrirter Holzzeug ist unter dem Namen „gelbes Schiesspulver“ aufgekommen und mit ähnlichem Erfolg wie das Schultze'sche.

Braconnot beobachtete 1833, dass wenn man Stärke in rauchender Salpetersäure löst und die Lösung mit viel Wasser verdünnt, ein Körper niedergeschlagen wird, der unter dem Schlag eines Hammers und durch Erhitzen auf 180° C. sich mit Explosion entzündet. Später hat sich Pelouze mit diesem Körper, dem „Xyloidin“, beschäftigt.

Uchatius
Pulver.

Für die Bereitung eines weissen Pulvers aus Stärke, des „Pyroxylams“, schlug v. Uchatius, wie bei der Schiessbaumwolle, die Mitwirkung der Schwefelsäure vor. Das Eintragen von Stärke in die vorher gemischten Säuren giebt kein gutes Resultat, weil sich unvermeidlich Klumpen bilden, die im Innern sich der Einwirkung der Säure entziehen. Man löst daher 1 Gew.-Thl. Kartoffelstärke, bei gewöhnlicher Temperatur unter Vermeidung von Erwärmung, in 8 Gew.-Thln. rauchender Salpetersäure und lässt die syrupdicke Lösung (um Erwärmung zu vermeiden) in dünnem Strahle unter lebhaftem Umrühren in 16 Gew.-Thln. concentrirte Schwefelsäure laufen. Das in dem Gemisch beider Säuren unlösliche Präparat scheidet sich im feinzertheilten Zustand aus, so dass das Ganze einen dünnen Brei bildet. Nach 12 Stunden giesst man diesen Brei in einen grossen Ueberschuss von Wasser (wenigstens das achtfache Volum) und wäscht solange aus, bis die saure Reaction verschwindet. Die gewaschene Masse kocht man nun in Wasser, worin man den vierten Theil der Stärke an kohlen saurem Natron gelöst hat. Nach dem Abgießen der braungefärbten Lauge wäscht man das Pulver mehrmals mit Wasser nach und trocknet bei 50° bis 60° C.

Das so gewonnene Präparat ist sehr hygroskopisch; im trocknen Zustande ist es durch einen glimmenden Spahn entzündbar und verbrennt mit Explosion ohne Rückstand; aber es unterliegt, ebenso wie Schiessbaumwolle, auch einer anderen unvollständigen Zersetzung bei niedriger Temperatur. Da man nicht mehrere Portionen Stärke hintereinander mit derselben Säure behandeln kann, so ist es durch unvollkommenere Ausnutzung derselben kostspieliger.

Ob das Uchatius'sche Pulver mit dem Xyloidin identisch ist oder eine höhere, dem Pyroxilin analoge Nitroverbindung, ist nicht entschieden. Eingang scheint es nicht gefunden zu haben.

Nitromannit.

Einen sehr explosiven Körper erhält man aus dem reinen Mannazucker oder Mannit durch Nitrirung. Entweder löst man denselben in 4 Thln. rauchender Salpetersäure in der Kälte und fügt der Lösung soviel Schwefelsäure zu bis sich nichts mehr ausscheidet (Stenhouse). Oder man setzt der Lösung von 1 Gew.-Thl. Mannit in wenig Salpetersäure (von 1,5 specif. Gewicht) abwechselnd concentrirte Schwefelsäure und weitere Salpetersäure zu bis von jener 4½ Gew.-Thle., von dieser

10 $\frac{1}{2}$ Thle. verbraucht sind; das Product scheidet sich aus der Mischung ab, die dadurch breiartig wird (Strecker). Oder endlich man trägt den Mannit in ein abgekühltes Gemisch von 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 1 $\frac{1}{2}$ Vol. englischer Schwefelsäure bis die Flüssigkeit ein dicker Brei geworden (Reinsch).

Der ausgeschiedene „*Nitromannit*“ ist in jedem Falle nach dem Abtropfen der Säuren auszuwaschen und bei 40° C. zu trocknen. Durch Auflösen in kochendem Alkohol oder Aether ist er krystallisirbar. Er ist schneeweiss. Die Zusammensetzung des Nitromannits ist nach Strecker C₆ H₄ (NO₄)₃ O₆, wenn die des Mannit mit Liebig als C₆ H₇ O₆ angenommen wird. Andere haben die Formel des Nitromannits verdoppelt und auch sonst abweichend angenommen. Er zersetzt sich gern beim Aufbewahren unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen. Wegen der Leichtigkeit, mit der er durch Schlag explodirt, hat man ihn zur Herstellung von Zündhütchen, statt Knallquecksilber, empfohlen.

Aehnlich ist ein Präparat aus Milhzucker, ein weisser sandiger Körper, der sich in Aether und Alkohol löst und daraus krystallisiren lässt. Nitromilchzucker.

Das explosive Umwandlungsproduct des Rohrzuckers ist seiner Zeit schon von Schönbein dargestellt worden. Wenn man zerriebenen Zucker in ein Gemisch von 1 Thl. Salpetersäure (von 1,5 specif. Gewicht) und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure einträgt, und nach der Auflösung während der Einwirkung der Säure gut abkühlt, so scheidet sich allmählig ein Körper in Flocken ab, die sich nachher zu einer anfangs schleimigen, nachher zähen Masse zusammenballen. Die Masse erscheint nach einigen Stunden gelblich und hart, so dass sie gepulvert werden kann (Thompson). In den Händen unter Wasser geknetet lässt sie sich lang ausspinnen und ziehen, hört aber kaum auf nach Salpetersäure zu schmecken. Sie löst sich in starkem Alkohol und in Aether, kann aber daraus nicht krystallisirt erhalten werden. Der Körper ist unlöslich in Wasser und verhält sich überhaupt wie ein Harz, welchem er auch im Ansehen gleicht. Er explodirt stark wenn erhitzt, auch durch Hammerschlag. Nitrorohrzucker.

Man hat vorgeschlagen, das gewöhnliche Schiesspulver mit einer weingeistigen Lösung dieses Körpers zu überziehen, wodurch ein explosibeler Firniss erhalten würde, der die Feuchtigkeit abhält, ohne der Entzündlichkeit zu schaden.

Der interessanteste und auch technisch wichtigste unter den in der letzten Zeit auf gekommenen explosiven Körpern ist das 1847 von Sobrero entdeckte Product der Nitrirung des Glycerins (Abthl. I, S. 440), das „*Nitroglycerin*“ oder „*Glonoin*“, seit seiner Einführung in die Praxis durch A. Nobel „*Nobel's Sprengöl*“ oder kurzweg „*Sprengöl*“ genannt. Nitroglycerin.

Es sind verschiedene Vorschriften zu seiner Darstellung bekannt geworden. Nach Sobrero lässt man 1 Gew.-Thl. Glycerin in 6 Gew.-Thle. eines vorher erkalteten Gemisches von 1 Vol. Salpetersäure (50° B.) mit Darstellung.

Nitroglycerin.

2 Vol. Schwefelsäure (66° B.) laufen; nach Praeger und Bertram 1 Gew.-Thl. Glycerin in 8 Gew.-Thle. einer Mischung aus 1 Gew.-Thl. concentrirter Salpetersäure mit 2 Gew.-Thln. rauchender Schwefelsäure; nach Liebe 1 Gew.-Thl. Glycerin in ein Gemenge von 2 Gew.-Thln. rauchender Salpetersäure (specif. Gewicht 1,52) und 4 Gew.-Thln. concentrirter Schwefelsäure. Das Glycerin, welches möglichst entwässert sein muss, löst sich anfangs auf, aber nach einiger Zeit scheidet sich das im Säuregemisch schwerlösliche Product in Gestalt von öllartigen Tropfen ab; durch Verdünnung mit kaltem Wasser wird die Abscheidung vervollkommenet. — De Vrij verwendet das bei 150° C. concentrirte Glycerin von 1,262 specif. Gewicht und trägt davon 100 Gramm in ein künstlich auf — 10° C. abgekühltes Gemenge von 200 C. C. Salpetersäurehydrat mit ebensoviel concentrirter Schwefelsäure. Während der Dauer der Einwirkung ist die Temperatur unter 0° C. zu halten; nachdem sie geschehen ist scheiden sich von selbst 200 Grm. Nitroglycerin aus, durch Verdünnen des Säuregemisches mit Wasser erhält man noch weitere 20 Gramm. Diese Vorschriften sind mehr zur Darstellung des Nitroglycerins im Kleinen angegeben und geeignet. Nobel hat eine Methode zur fabrikmässigen Gewinnung gefunden, aber genauere Angaben darüber fehlen zur Zeit. Er soll das Glycerin mittelst eines Rohres in mit concentrirter Schwefelsäure vermischte Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht einlaufen lassen, ohne Abkühlung vorzunehmen (Liecke). Er arbeitet demnach mit stärkerer Säure aber bei erhöhter Temperatur. In wiefern die Gewinnung nach dieser Art nach jener Angabe zugleich eine ununterbrochen fortlaufende ist, ist nicht recht abzu sehen, da die Säuren sich durch die Nitrirung doch fortwährend verdünnen und einen Theil des Productes aufgelöst behalten. — Eine für die Gewinnung von Sprengöl treffliche Mischung soll man nach Nobel erhalten, wenn man 1 Gew.-Thl. Kalisalpeter in 3½ Gew.-Thln. Schwefelsäure von 1,83 löst und auf 0° abkühlen lässt. Es krystallisirt dann das schwefelsaure Kali fast vollständig als KO , 4SO_3 , 6HO aus und hinterlässt die Säuren im brauchbaren Zustande. Nach der Darstellung jeder Art ist das Product durch Waschen mit viel kaltem Wasser von der Säure zu reinigen.

Eigenschaf-
ten.

Das Nitroglycerin ist bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbliche klare Flüssigkeit, bei niedrigerer Temperatur (+ 6 bis 8° C.) fest. Flüssig erscheint es als ein öllartiger Körper, macht auf Papier Fettflecken, ist geruchlos, schmeckt angenehm süsslich und hat ein specif. Gewicht von 1,595 bis 1,600. Es hat einigermaassen giftige Eigenschaften. Durch die Haut wird es leicht aufgenommen und erregt, auf diesem Weg oder durch Einathmen in den Organismus gebracht, dauernde und sehr heftige Kopfschmerzen; tödtlich wirkt es jedoch nur in sehr grossen Gaben. In Wasser ist das Nitroglycerin sehr schwer oder kaum, in Aether und Weingeist aber leicht löslich; ebenso in gehörig durch Rectification über Kalk entwässertem Methylalkohol.

Das feste Sprengöl explodirt leicht durch Reibung, sehr leicht durch Schlag, es ist daher mit Vorsicht zu behandeln. Auch das flüssige entzündet sich durch Schlag; in Berührung mit einem brennenden Spahn fängt es Feuer, aber ohne Explosion und erlischt mit der Entfernung des brennenden Körpers sofort. Bei 100° tritt noch keine merkliche Aenderung ein, bei 160° entwickelt es rothe Dämpfe, bei 180° zersetzt es sich plötzlich, rasch und vollständig ohne Rauch und Rückstand mit heftiger Explosion. Schnelle Erhitzung auf diese Temperatur ist dabei wesentlich, daher explodirt es gut durch Berühren mit glühendem Draht, und am besten durch explodirendes Schiesspulver oder Schiessbaumwolle im geschlossenen Raum. — Es scheint, ähnlich wie Schiessbaumwolle, zu freiwilliger Zersetzung geneigt, unter Bildung von Oxalsäure, Blausäure, Ammoniak, salpetrigen Dämpfen, auch Glycerinsäure (Gladstone; Müller und De la Rue).

Nach der gewöhnlichen Annahme ist das Product der Einwirkung der Salpetersäure ein Trinitroglycerin = $C_3H_5(NO_3)_3$, doch will Gladstone beobachtet haben, dass je nach dem Wassergehalt des angewendeten Glycerins verschiedene Producte entstehen, so zwar, dass nur das wasserhaltige ein explosives, das wasserfreie Glycerin aber ein geräuschlos abbrennendes gäbe. Liecke will vier verschiedene Nitirungsstufen unterschieden haben.

Die grosse explosive Kraft des Nitroglycerins war längere Jahre ohne alle Anwendung geblieben, weil man es nicht auf eine rasche, sichere und bequeme Weise zum Explodiren zu bringen verstand. Nobel kam zuerst auf die Idee, das gewöhnliche Sprengpulver damit zu mischen; d. h. zu einer Pulverladung soviel Sprengöl zu giessen, als es in die Zwischenräume aufzunehmen vermochte. Mit dem Pulver explodirte auch das Sprengöl und verdreifachte die Kraft der Ladung. Später fand er, dass das Sprengöl auch für sich angewendet werden kann, wenn man nur das Ende des Zünders mit Pulver umgiebt. Die Wirkung verhielt sich zu der des Pulvers wie 6 : 1 nach dem Gewicht und wie 9 : 1 nach dem Volum. Es war eine geringe Zahl und namentlich viel weniger weite Bohrlöcher erforderlich als früher und damit eine bedeutende Ersparniss angebahnt. Denn die Kosten beim Sprengen werden zu wenigstens $\frac{5}{6}$ von den Bohrarbeiten, zu $\frac{1}{6}$ vom Pulver verursacht. Man hat über diese Ersparniss folgende vergleichende Berechnung aufgestellt, die sich natürlich nach Oertlichkeit, Natur des Gesteins etc. ändert:

Sprengung mit Pulver in hartem Gestein:

100 Ellen Bohrloch zu 6 Sgr.	= 20 Thlr.
Schärfen, Verstählen der Bohrer, die Elle $1\frac{1}{2}$ Sgr. = 5 „	
40 Pfd. Pulver zu 6 Sgr.	= 8 „
	<hr/>
	33 Thlr.

Sprengung mit Pulver in weichem Gestein:

100 Ellen Bohrlohn zu 4 Sgr.	= 13 Thlr. 10 Sgr.
Schärfen, Vorstählen der Bohrer, die Elle 1 Sgr.	= 3 " 10 "
28 Pfd. Pulver zu 6 Sgr	= 5 " 18 "
	<hr/>
	22 Thlr. 8 Sgr.

Sprengung mit Sprengöl in hartem Gestein:

20 Ellen Bohrloch zu 6 Sgr.	= 4 Thlr.
Schärfen und Vorstählen der Bohrer	= 1 "
15 Pfd. Sprengöl zu 1 Thlr. 2 Sgr.	= 16 "
	<hr/>
	21 Thlr.

Sprengung mit Sprengöl in weichem Gestein:

20 Ellen Bohrloch zu 4 Sgr.	= 2 Thlr. 20 Sgr.
Schärfen und Vorstählen der Bohrer.	= — " 20 "
10 ² / ₅ Pfd. Sprengöl	= 11 " 3 "
	<hr/>
	14 Thlr. 13 Sgr.

Es werden daher unter den Voraussetzungen der Berechnung 12 Thlr. bis 7 Thlr. 25 Sgr. erspart je nach der Natur des Gesteins.

Entzündung
der Ladung.

Die Art der Ladung und Entzündung beim Sprengen mit Wasser- und mit Sandbesatz ist aus den Abbildungen ersichtlich. Das Bohrloch *aa* (Fig. 66) erhält zuerst die Ladung von Sprengöl *a b*; in das

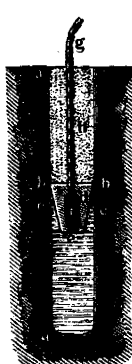
Fig. 66.



Fig. 67.



Fig. 68.



Sprengöl taucht eine mit Zündhütchen *e* versehene Zündschnur *d*, der freie Raum *bc* oberhalb wird mit Wasser aufgefüllt, welches specifisch leichter ist als Sprengöl. Bei dem Besatz mit Sand, Fig. 67, dient, unter den Spiegel *bb* des Sprengöls eintauchend, der an der Zündschnur *f* hängende Patentzunder *c* von Holz, der unten mit einem Kork *d* verschlossen und mit Pulver *e* angefüllt

ist; schliesslich wird der Raum *g* mit Sand aufgefüllt. Fig. 68 ist eine etwas abgeänderte Form: *bb* ist die Patrone, *f* die Pulverkammer, *e* der Kork, *cc* der Spiegel des Sprengöls, *g* die Zündschnur, *h* der Sandbesatz. Bei in der Decke angebrachten (schwebenden) Bohrlöchern muss das Sprengöl in Blechhülsen eingebracht werden. — Die Explosion ist ungemein heftig und die Zerklüftung des Gesteins von einem sehr weiten Verbreitungskreis.

Man versendet das Sprengöl in Kruken zu $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{8}$ Ctr. in Körbe verpackt. Bei der Unbekanntschaft mit der Natur des Stoffes haben sich anfangs mehrfach Unglücksfälle ereignet. Um den Transport und die Aufbewahrung möglichst gefahrlos zu machen, hat man verschiedene Mittel vorgeschlagen. Dahin gehören Flaschen mit Verschluss aus Platten von leichtflüssigem Metall, welche bei 100° C. schmelzen. Dadurch kann das Nitroglycerin bei Feuersbrünsten z. B. niemals die Explosions-temperatur im geschlossenen Raume erlangen, es wird einfach ausfliessen und wie in offener Luft, d. h. ruhig, verbrennen. Einige wollen Sand, pulverförmige Körper u. s. f. wie beim Schiesspulver angewendet wissen, um das Sprengöl unexplodirbar zu machen; aber die Trennung der beigemischten Körper ist zu schwierig. Andere benutzen die Eigenschaft der Auflösungen des Sprengöls, so namentlich in Methylalkohol, die Fähigkeit zur Explosion zu verlieren; schon ein Gemenge von 25 Proc. dieses Alkohols mit Sprengöl soll genügen. Der Zusatz lässt sich unschwer mit Wasser abscheiden, ist aber sehr kostspielig. — Bei der Neigung zu freiwilliger Zersetzung wird gerathen, das Sprengöl stets mit etwas Alkali versetzt vorrätig zu halten, um die gebildete Säure wegzunehmen.

Die Verbindungen der Knallsäure gehören zu den heftig namentlich durch Schlag sehr leicht explodirenden Körpern und reihen sich durch diese Eigenschaften den Nitroverbindungen an, zu denen sie nach Kekulé mit Grund auch ihrer Zusammensetzung nach gezählt werden. Während das Knallsilber nur zu Spielereien dient, findet das Knallquecksilber sehr wichtige Anwendung für die Gewehrzündhütchen. Das Knall-
quecksilber.

Die fabrikmässige Erzeugung von Knallquecksilber ist ihrer grossen Gefährlichkeit wegen, worin sie das Pulver noch übertrifft, in abgelegene Orte fern von Wohnungen zu verweisen. Die Werkstätten sind kleine leichte von einander getrennte, innerhalb eines Erdaufwurfs aufgestellte Gebäude. Das Knallquecksilber wird durch Einwirkung von Weingeist, auf Salpetersäure und in Salpetersäure gelöstes Quecksilber gewonnen. Die Vorschriften dazu sind von sehr verschiedenem Werth und Aenderungen in den Verhältnissen ziehen oft sehr grosse Verschiedenheiten in der Güte und Ausbeute nach sich.

Noch eine von den am meisten empfohlenen Vorschriften, unter Darstellung. denen die überhaupt bekannt geworden sind, ist folgende: Man löst 1 Gew.-Thl. Quecksilber in 10 Gew.-Thln. Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht und lässt in die entstandene 54° Grad warme Lösung langsam in dünnem Strahl 8,3 Gew.-Thle. Alkohol von 0,83 specif. Gewicht einlaufen. Man kann das Quecksilber auch in weniger Salpetersäure lösen und den Rest derselben mit dem Weingeist vermischt zusetzen. Eine Zeit lang hält sich die Mischung in der grossen Glasretorte, in welcher man die Arbeit vorzunehmen pflegt, ganz ruhig, nach einer Viertelstunde etwa entwickeln sich wenige kleine Blasen, die sich mehren und in raschem Fortschritt bis zu starkem Schäumen, Aufsteigen der Flüssigkeit und Entwickeln von rothen Dämpfen zunehmen. Der Schaum, welcher das

Knallquecksilber.
Darstellung.

ganze Gefäss anfüllt, ist anfangs weiss, dann gelblich; zuletzt wenn er ganz gefallen, ist die Retorte voll rother Dämpfe. In dem Mass als die Gasentwicklung eintritt und zunimmt scheidet sich das Knallquecksilber als ein krystallinisch körniger Niederschlag ab. Die Gase werden durch den Hals der Retorte nach kühl gehaltenen Vorlagen abgeleitet und zuletzt ins Freie gelassen. Nach der Beendigung des Processes giesst man die Flüssigkeit über dem Niederschlag ab; sie enthält kein Quecksilber mehr und ist werthlos. Das Product wird wiederholt mit Wasser gewaschen bis dieses nicht mehr sauer reagirt, darin getrocknet, im Sommer in der Luft, sonst bei 50° C. mit Dampf. Das trockne Knallquecksilber bewahrt man in Büchsen von Guttapercha auf. Andere verwenden das Knallquecksilber feucht und bestimmen nur seinen Wassergehalt an einer Probe. Auf dem angegebenen Wege erhält man von 100 Gew.-Thln. Quecksilber 130 Gew.-Thle. Knallquecksilber, während man der Theorie nach 142 Gew.-Thle. erhalten sollte. Andere Vorschriften geben noch weniger, zuweilen nur 118 Gew.-Thle., namentlich wenn man den Zusatz von Säure und Alkohol vermehrt. Vermindert man diese z. B. auf 8 Gew.-Thle. Salpetersäure und 6,5 Gew.-Thle. Weingeist, so erhält man kaum noch etwas, vermehrt man den Weingeistzusatz allein, so verliert das Präparat an explosiver Kraft wegen Bildung von basisch salpetersaurem Quecksilber. Auch dann wird das Ergebniss ungünstig, wenn man die Gasentwicklung durch Abkühlung der Retorte, oder dadurch schwächt, dass man die Gase unter Druck durch Flüssigkeit streichen lässt. Es ist nicht nothwendig, den Weingeist immer genau von derselben Stärke zu nehmen, aber die Fabrikanten pflegen doch darauf wenigstens zu sehen, dass die Stärke der Säure darnach stets auf einen gleichen Wassergehalt in der Flüssigkeit abgepasst wird. Die beim Decantiren und Waschen des Knallquecksilbers gebrauchten Geräthe müssen jedesmal sorgfältig abgespült werden, weil daran haftende verzettelte Theilchen desselben trocknen und dann sehr gefährlich werden können. Ebenso ist darauf zu sehen, dass an Rändern und Deckeln der Aufbewahrungsgefässe nichts hängen bleibt.

Eigenschaften.

Das Knallquecksilber ist nach der Formel $C_4 N_2 Hg_2 O_4$ (oder $C_2 NO_4 Hg_2$ Cy Kekulé) zusammengesetzt, krystallisirt in farblosen seideglänzenden Nadeln oder Schuppen, ist geruchlos und von süsslich zusammenziehendem Geschmack. Es zersetzt sich durch Schlag sowie durch Erhitzen auf 186° C. mit heftiger Explosion, die jedoch der des Knallsilbers etwas nachsteht, wobei es in Stickstoff, Kohlensäure*) und Quecksilber zerfällt. Die Explosion durch Schlag erfordert eine gewisse Härte der Körper, mit Holz auf Holz z. B. gelingt sie nicht. Dagegen explodirt es leicht durch Reibung zwischen Holzflächen, weniger leicht zwi-

*) Der Sauerstoffgehalt des Knallquecksilbers reicht nur zur Bildung von Kohlenoxyd aus. Kohlensäure kann nur durch Verbrennung des letzteren in der Luft entstehen; Wasser aus dem wasserstofffreien Körper gar nicht, obwohl es einige als Zersetzungsproduct anführen.

sehen Flächen von harten Körpern, namentlich Marmor. Auch der elektrische Funken oder die Berührung mit Schwefelsäure bewirkt Explosion. Es ist beständig in trockner und feuchter Luft, verändert sich aber unter Schwärzung im Sonnenlicht und explodirt in diesem Zustande besonders leicht durch Schlag, Reibung etc. Die Zersetzung mit Explosion ist in so hohem Grad plötzlich, dass es die Gewehre sprengt, ehe das Geschoss Zeit findet, sich in Bewegung zu setzen, ja dass die Zersetzung, obwohl sie mit Feuererscheinung geschieht, nicht einmal Schiesspulver entzündet. Für sich ist Knallquecksilber also nicht geeignet zur Entzündung von Pulverladungen, es muss dazu vielmehr erst mit anderen Stoffen versetzt werden, welche seine übermässig rasche Wirkung so weit als nöthig herabstimmen: Salpeter, oder Salpeter mit Schwefel, oder auch Schiesspulver, die Hälfte vom Gewicht des Knallquecksilbers, oder etwas mehr. Diese Stoffe reibt man auf einer Marmortafel mit einem Reiber von Buchsbaumholz unter Zusatz von etwas Wasser zusammen, bis sie gleichmässig gemischt sind, worauf man sie trocknet und mit Haarsieben körnt. Das Körnen ist eine besonders gefährliche Operation, welche viel Vorsicht und Reinlichkeit der Geräthschaften erfordert.

Die Zündhütchen selbst werden auf besonderen mit Stanzen versehenen Maschinen aus dem weichsten besten Kupferblech ausgeschlagen und mittelst einer sinnreichen Vorrichtung gefüllt, welche die zu einer grösseren Anzahl Zündhütchen erforderliche Masse gleichmässig vertheilt und mit einem Ruck gleichzeitig in alle einzelnen Kapseln befördert. Man rechnet etwa 15 Milligramm Masse auf jedes Stück, für Militairgewehre mehr, für Jagdgewehre weniger. Auf die Füllung der Hütchen wird entweder ein kleines Blättchen aus Kupfer eingelegt und fest aufgepresst, oder man befestigt sie mit einem Firniss aus Mastix und Terpentinöl.

Die Kalisalze.

Bei der grossen Verbreitung der Kalisalze in der Natur stehen der Industrie mancherlei und zwar sehr verschiedene Quellen zum Bezug dieses wichtigen Materials zu Gebote. Viele Mineralien und Felsarten, die Salze des Meerwassers, die Salzbergwerke und Salinen, die Schafzucht, in reichem Masse auch die Pflanzenwelt liefern Kalisalze, welche Gegenstand der technischen Gewinnung sind und in mehrerlei Formen, namentlich als „Chlorkalium“ und als „Potasche“ in den Handel kommen.

Die Potasche aus Pflanzen.

Die alkalische Beschaffenheit der Holzasche, ihre Eigenschaft, mit Wasser „Lauge“ zu bilden, ist eine sich von selbst darbietende Erschei-

Eigenschaft.
ten.

Aschengehalt der Pflanzen.

nung von so auffallender Art, dass sie zu keiner Zeit der Wahrnehmung und der Benutzung entgehen konnte. Allen Völkern war sie ein selbständig erworbenes Gemeingut und bei den gebildeten Völkern des Alterthums begegnet man bereits der Unterscheidung des vegetabilischen und des mineralischen Laugensalzes, ungefähr den heutigen Begriffen von Potasche und Soda entsprechend. Aus der Kenntniss und Anwendung der Asche und daraus bereiteter Lauge in den Haushaltungen entwickelte sich nur allmählich die gewerbmässige Gewinnung des Laugensalzes aus Asche, oder die Potaschensiederei.

Begriff von Asche.

Wie bekannt ist die Pflanzenwelt auf zweierlei Art von Nahrung angewiesen; sie entnimmt den zu ihrem Bestand erforderlichen Stoff theils aus der Atmosphäre, theils aus dem Boden. Aus der Atmosphäre den Kohlen-, den Wasser-, den Sauer- und den Stickstoff, also die Elemente der organischen Bestandtheile; aus dem Boden die mineralischen oder anorganischen Bestandtheile der Pflanzen. Sie verarbeiten beide in Gemeinschaft und Wechselwirkung zu dem Material, woraus sich die einzelnen Gebilde und Organe aufbauen. Durch Verbrennung des Pflanzenleibes lösen sich die organischen Substanzen auf dem Wege der Rückbildung wieder in die einfachen Verbindungen und Körper auf, aus denen sie entstanden sind, in Stickstoff, Wasser, Kohlensäure; die mineralischen Bestandtheile bleiben, theilweise mit diesen namentlich mit Kohlensäure verbunden, als unverbrennlicher Rückstand, als „Asche“.

Die Asche beträgt stets nur einen verhältnissmässig kleinen Theil vom Gewicht des trocknen Pflanzenkörpers, gewöhnlich nur 1 bis 3 Proc., in einigen Gebilden jedoch 4 bis 8 Proc., in anderen sogar 9 bis 12 Proc. und darüber. Die Asche ist immer von sehr gemischter Natur, in allen Fällen ist eine grössere Anzahl von Säuren und Salzbildnern und eine grössere Anzahl von Salzbasen an ihrem Bestande theilhaftig. Die bis jetzt in den Aschen vorgefundenen Säuren und deren Vertreter sind:

Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselerde und Chlor;
die Salzbasen:

Kali, Natron, Kalk, Bittererde, Eisenoxyd, Manganoxyd, auch wohl Thonerde.

Vertheilung in der Pflanze.

Man darf sich nicht der Vorstellung hingeben, als ob die Menge der von einer Pflanze hinterlassenen Menge Asche eine feste Grösse sei, d. h. in einem unabänderlichen Verhältniss zum Gewicht der Pflanzen stehe. Die verschiedenen Organe bedürfen sehr ungleiche Mengen von Aschenbestandtheilen, mit der ungleichen Entwicklung der Organe muss auch der Aschengehalt der Pflanze sich ändern; einen ähnlichen Einfluss hat die Jahreszeit, die Bodenbeschaffenheit. Am meisten sammeln sich die Aschenstoffe in denjenigen Pflanzentheilen an, welche als die Hauptwerkstätten des vegetativen Lebens gelten müssen, in den grünen Theilen, in der Rinde, den Blättern. Daher erscheinen die krautartigen Pflanzen aschenreicher als die strauchartigen, diese aschenreicher als der Stamm der Holzpflanzen. Die folgende Uebersicht enthält die Aschengehalte

verschiedener krautartiger Pflanzen im Ganzen, mit allen Theilen verbrannt. Menge der Asche.

Namen der Pflanze	Aschengehalt in Procenten	Beobachter
<i>Chara foetida</i>	54,6 bis 68,4	Schulz-Fleeth
<i>Fucus nodosus</i>	16,2 bis 18,4	Goedecheens
<i>Equisetum arvense</i>	19,0	Witting
<i>Alopecurus pratensis</i>	7,8	Way und Ogstone
<i>Bromus erectus</i>	5,2	
„ <i>mollis</i>	5,8	
<i>Holcus lanatus</i>	6,4	
<i>Phleum pratense</i>	5,3	
<i>Poa annua</i>	2,8	Witting
<i>Carex acuta</i>	3,7	
<i>Eryophorum vaginatum</i>	2,8	„
<i>Juncus communis</i>	3,7	„
<i>Arenaria media</i>	27,9	Harms
<i>Asparagus officinalis</i>	6,0 bis 6,7	Herapath
<i>Agrostemma githago</i>	13,2	Rühling
<i>Anthemis arvensis</i>	9,7	„
<i>Achillea millefolium</i>	13,5	Way und Ogstone
<i>Centaurea cyanus</i>	7,3	Rühling
<i>Cychorium intybus</i>	15,7	Richardson
<i>Chrysanthemum segetum</i>	8,5	Bangert
<i>Leontodon taraxacum</i>	8,9	Graham
<i>Brassica campestris</i>	7,3	Herapath
„ <i>napus</i> (Stroh)	4,4	Bär
„ <i>oleifera</i>	12,2	Ritter und Knop
<i>Calunna vulgaris</i>	6,3	Rölhe
<i>Mercurialis perennis</i>	13,1	Rietler
<i>Ajuga reptans</i>	9,4 bis 10,4	Rothe
<i>Medicago sativa</i>	10,1	Way und Ogstone
<i>Pisum sativum</i>	8,0	„
<i>Trifolium pratense</i>	8,1 bis 8,8	Mayer und Brazier
<i>Linum usitatissimum</i>	2,3 bis 4,1	
<i>Chelidonium majus</i>	6,8	Rühling
<i>Plantago lanceolata</i>	8,7	Way und Ogstone
<i>Primula farinosa</i>	8,6	Wittstein
<i>Galium mollugo</i>	7,4	Vielguth
<i>Atropa belladonna</i>	12,5	Souchay

Menge der
Asche.

Vom Aschengehalt des Holzes ist schon Abthl. I, S. 148 mehreres angegeben worden; hier einige weitere Belege.

Namen der Pflanze	Aschengehalt in Procenten	Beobachter
<i>Quercus pedunculata</i> , Eiche	3,3	Berthier
<i>Tilia europaea</i> , Linde	5,0	"
<i>Juglans regia</i> , Walnuss	3,0	Staffel
<i>Aesculus hippocastanum</i> , Kastanie .	3,3	"
<i>Fagus sylvatica</i> , Buche	0,4	Karsten
<i>Abies excelsa</i> Lam, Fichte	0,25	Wittstein
" <i>pectinata</i> Dec., Weisstanne .	0,28	"
" <i>sylvestris</i> L., Kiefer	1,1 bis 2,9	"
<i>Betula alba</i> , Birke	0,3	"
<i>Alnus incana</i> , Erle	2,0 bis 2,6	Röthe
<i>Prunus mahaleb</i> , Weichselkirsche .	1,6	Berthier
<i>Vitis vinifera</i> , Weinstock	3,7	Crasso
" " "	2,5	Hruschauer

Welcher Unterschied in dem Aschengehalt verschiedener Theile der Gewächse obwalten kann, zeigen nachstehende Beobachtungen:

Namen der Pflanze	Holz	Rinde	Wurzel	Blätter	Beobachter
<i>Prunus avium</i>	0,3	10,4	—	—	Engelmann
" <i>mahaleb</i>	1,6	11,2	—	—	Berthier; Kittel
<i>Betula alba</i>	0,3	1,3	—	—	Wittstein
<i>Aesculus hippocastanum</i> . .	0,2	2,8	—	—	Staffel
<i>Juglans regia</i>	3,3	6,6	—	—	"
<i>Citrus aurantium</i>	3,0	6,4	—	13,7	Rowney und Blow
<i>Beta vulgaris</i>	2,7	—	7,1	17,9	Way und Ogstone
<i>Cynara Scolymus</i>	4,4*)	—	11,2	23,3	"
<i>Cichorium intybus</i>	—	—	3,6	15,7	Richardson

*) Stengel.

Einfluss
der Jahres-
zeit.

Zu welchem Grad endlich sich der Einfluss der Jahreszeit erheben kann, sieht man aus folgenden Beispielen:

Namen der Pflanze	Aschengehalt in Procenten im		Beobachter
	Frühling	Herbst	
<i>Laminaria digitata</i>	14,6	48,3	Anderson
<i>Aesculus hippocastanum</i> , Holz . .	10,9	3,3	Staffel
„ „ Rinde	8,7	6,6	„
<i>Juglans regia</i> , Holz	10,0	3,0	„
„ „ Rinde	8,7	6,4	„

Wie die Menge der Asche in den Pflanzen, so bietet auch der chemische Bestand dieser Aschen bedeutende Abweichungen, nach der botanischen Art der Pflanze, nach Standort, Boden u. s. w. Salz- und Seepflanzen führen überwiegend Natron, Landpflanzen überwiegend Kali. Auch bei einer und derselben Pflanze ist der Bestand der Asche nicht etwa gleichförmig in ihrem ganzen Körper, sondern im Gegentheil sehr ungleichmässig in den verschiedenen Organen vertheilt. So fand man z. B. in der Asche von Früchten der Erbsen 24 bis 38 Proc. Phosphorsäure, in der Asche von Blättern und Stroh $1\frac{1}{3}$ bis $5\frac{1}{2}$ Proc.; die Asche der Körner der Getreidearten enthält 40 bis 50 Proc. Phosphorsäure neben 2 Proc. Kieselerde, die des Strohes 2 bis 8 Proc. Phosphorsäure bei 60 bis 70 Proc. Kieselerde. Eine Vertretung der Aschenbestandtheile durch andere von ähnlichem Wirkungswerth findet im Allgemeinen nicht statt, oder doch nur in sehr beschränktem Masse. Die Phosphorsäure kann nicht durch eine andere Mineralsäure, der Kalk nicht durch Bittererde, das Kali nicht durch Natron ersetzt werden. Das Holz von Waldbäumen von einem kaliarmen aber natronreichen Boden enthält in seiner Asche ebensoviel Kali, als das Holz von einem Boden, der Ueberschuss an Kali bietet. Der technische Werth einer Asche für die Potaschengewinnung hängt im Allgemeinen von ihrem Gehalt an Alkali und zwar zunächst von ihrem Gehalt an Kali ab; insbesondere aber wieder von dem Betrag der Asche an fixen Mineralsäuren, welche mehr oder weniger von dem Alkali in Beschlag nehmen. Diejenige Menge des Alkalis ist mithin für den Werth der Asche entscheidend, welche, in der lebenden Pflanze an organische Stoffe gebunden, nach dem Einäschern als kohlen-saures Alkali zurückbleibt. Bei der Wahl der Asche für Potaschengewinnung ist demnach die Art der Pflanze, der Boden u. s. w., zumeist aber der Theil der Pflanze von Einfluss, der die Asche liefert. Früchte und Samen sind dazu, wegen ihres hohen Gehalts an fixen Mineralsäuren am wenigsten, Blätter und Rinde viel besser, weitaus am besten aber der holzige Theil der Stammgebilde geeignet.

Chemischer
Bestand der
Asche.

Uebergiesst man eine Pflanzenasche mit Wasser, so löst sich stets

Chemischer
Bestand der
Asche.

ein mehr oder weniger beträchtlicher Antheil darin auf, ein anderer Antheil bleibt ungelöst darin zurück. Dieser letztere ist wieder theilweise in verdünnten Säuren löslich, theilweise nicht. Der in Wasser lösliche Theil der Asche enthält vorzugsweise die alkalischen Salze und darunter das kohlensaure Alkali.

Analysen von Aschen sind darum für technische Zwecke besonders belehrend, wenn sie, wie bei den nachstehenden geschehen, die in Wasser löslichen und die darin unlöslichen Theile unterscheiden.

Nach Berthier

Bestandtheile in 100 Thln. Asche		Weissbuchen- holz	Weissbuchen- kohle	Rothbuchen- kohle	Eichenholz	Eichenkohle	Eichenrinde	
In Wasser	löslicher Theil.	Kohlensäure . .	4,43	3,65	2,88	4,39	1,45	
		Schwefelsäure .	1,30	1,19	0,97	0,90	0,37	
		Salzsäure . . .	0,83	0,85	0,01	0,62	0,04	
		Kieselsäure . .	0,18	0,16	0,02	0,15	0,05	
		Kali	9,12	10,45	8,11	9,43	4,33	
		Natron	2,14					
	Summe*)	19,22	18,00	16,30	12,00	15,50	6,25	
	unlöslicher Theil.	Kohlensäure . .	26,92	24,43	27,53	34,99	26,91	37,32
		Phosphorsäure .	8,11	7,22	4,77	0,71	6,27	—
		Kieselsäure . .	4,05	3,20	4,85	3,36	1,52	1,03
		Kalk	31,31	35,75	35,66	48,41	39,95	47,78
		Magnesia . . .	6,33	5,70	5,86	0,53	7,15	0,75
		Eisenoxyd . . .	1,30	0,08	1,25	—	0,09	—
		Manganoxyd . .	2,76	5,70	3,77	—	2,60	6,98
	Summe*)	80,78	82,08	83,70	88,00	84,49	93,86	

*) Direct bestimmt.

Bestand der Asche.

		Linden- holz	Birken- holz	Erlen- holz	Tannen- holz	Tannen- kohle	Fichten- holz	
In Wasser	löslicher Theil	Kohlensäure . .	2,96	2,72		7,76	7,34	2,89
		Schwefelsäure .	0,81	0,37	1,24	0,80	3,75	1,67
		Salzsäure . . .	0,19	0,03	0,06	0,08	—	0,92
		Kieselsäure . .	0,17	0,16		0,26	1,09	0,18
		Kali	6,55	12,72		16,80	15,32	4,41
		Natron					22,55	3,53
		Zusammen	10,8	16,0	18,8	25,7	50,0	13,6
	unlöslicher Theil	Kohlensäure . .	35,75	26,04	25,17	17,17	10,75	32,77
		Phosphorsäure .	2,51	3,61	6,25	3,14	0,90	0,91
		Kieselsäure . .	1,80	4,62	4,06	5,97	6,50	4,19
		Kalk	46,53	43,85	40,76	29,72	13,60	38,51
		Magnesia . . .	1,97	2,52	2,03	3,23	4,35	9,56
		Eisenoxyd . . .	0,09	0,42	2,92	10,53	11,15	0,09
		Manganoxyd . .	0,54	2,94	—	4,48	2,75	0,36
		Zusammen	89,2	84,0	81,2	74,3	50,0	86,4
		Maulbeer- holz	Nussbaum- holz	Hollunder- holz	Weizen- stroh	Kartoffel- stroh	Farren- kraut	
In Wasser	löslicher Theil	Kohlensäure . .	5,82	3,11	7,71	Spur	0,26	4,35
		Schwefelsäure .	2,09	0,78	2,06	0,20	0,97	1,62
		Salzsäure . . .	1,01	0,08	0,13	1,31	0,50	3,19
		Kieselsäure . .	—	0,08	0,06	3,53	—	—
		Kali	13,16	11,27	21,54	5,05	2,47	19,84
		Natron	2,91					
		Zusammen	25,0	15,4	31,5	10,1	4,2	29,0
	unlöslicher Theil	Kohlensäure . .	31,75	32,33	22,06	— —		17,96
		Phosphorsäure .	1,36	4,19	5,83	1,08		5,68
		Kieselsäure . .	2,19	3,67	2,25	73,36		15,48
		Kalk	34,85	37,06	34,57	5,72		30,39
		Magnesia . . .	3,48	3,84	1,76	—		0,50
		Eisenoxyd . . .	0,38	3,50	0,08	2,42		0,50
		Manganoxyd . .	0,98	—	1,26	0,25 Kali		0,50
		Zusammen	75,0	84,6	68,5	89,9	95,8	71,0

Bestand der
Asche.

Nach Hertwig.

		Buchenholz	Fichtennadeln	Bohnenstroh	Erbsenstroh	Kartoffelstroh
In Wasser	löslicher Theil	Kohlensaures Kali . .	11,72	13,32	4,16	
		„ Natron .	12,37	16,06	8,27	
		Chlornatrium	Spur	0,28	4,63	
		Schwefelsaures Kali .	3,49	3,24	10,75	
		Kieselsaures „ .	—	—	—	
		Zusammen	27,77	32,91	27,82	6,97
	unlöslicher Theil	Kohlens. Kalk . . .	49,54	63,22	47,81	48,68
		Bittererde	7,74	1,86	4,05	3,76
		Phosphors. Kalk . .	3,32	6,35	5,15	5,73
		„ Bittererde	2,92	6,66	4,37	
		„ Eisenoxyd, bas.	0,76	0,88	0,90	1,30
		Thonerde, „ . . .	1,51	0,71	1,20	2,75
		Manganoxyd, „ . . .	1,59	—	—	—
		Kieselerde	2,46	10,31	7,81	29,81
		Zusammen	72,23	86,30	72,18	93,03

Wie man sieht ist kaum kohlen-saures Alkali in der Asche des Strohes, wie auch Fresenius für das Roggenstroh bestätigt. Er fand

In Wasser und Salzsäure löslich	Kieselsaures Kali . . .	6,88	In Wasser und Salzsäure unlöslich	Uebertrag	19,74
	Schwefels. „ . . .	1,75		Kieselsaures Kali . . .	9,21
	Chlorkalium	0,25		Kieselsaurer Kalk . .	3,43
	Chlornatrium	0,56		Kieselsaure Magnesia .	1,16
	Kieselsaurer Kalk . . .	4,19		Phosphors. Eisenoxyd	1,63
	Magnesia	0,76		„ Manganoxydul Spur	
	Phosphors. Kalk . . .	2,50		Kieselerde	63,89
	„ Magnesia .	1,28		(Kohle)	0,94
	„ Eisenoxyd .	1,57		Zusammen	100,00
	„ Manganoxydul . . .	Spur			
	Uebertrag	19,74			

Alles Kali in den Pflanzen ist ursprünglich Bestandtheil der Felsarten und festen Gesteine der Erdrinde. Durch die Verwitterung wird es daraus abgeschieden und geht in die pflanzentragende Decke, in den Boden über, der in ausgezeichnetem Grade mit der Kraft begabt ist, die Kalisalze mechanisch in sich zurückzuhalten. Die Pflanzen, die es zu ihrer Entwicklung bedürfen, vermögen es von dem Boden wieder loszulösen und sich einzuverleiben. So ist die Vegetation ein Mittel, und zwar ein kräftiges und billiges Mittel, der Gewinnung des Kalis aus den Gesteinen. Das Kali gehört aber, wie mehrere andere Mineralstoffe der Pflanzen, zu den wesentlichen Bedingungen der Fruchtbarkeit des Bodens und kann demselben nicht ohne weiteres ohne Verletzung der Regeln der höheren Bewirthschaftung entfremdet werden. Die Erzeugung von Potasche, mit den Interessen der Bodencultur schwer vereinbar und unverträglich, ist daher stets von der sich ausdehnenden Cultur mehr und mehr in entlegene, unangebaute, wenig bewohnte von industriellen Unternehmungen entfernte Gegenden verdrängt worden. Am wenigsten und mit Recht ist sie von der Landwirthschaft geduldet, die am festesten an den Kreislauf der Stoffe und an das unveräusserliche Gesetz gebunden ist, durch die Düngung dem Boden zu erstatten, was des Bodens ist. Nur bei dünner Bevölkerung, ausgedehnter Bodenfläche und wenig intensiver Bewirthschaftung kommt es vor, dass man in Ermangelung von Holz das Stroh als Brennstoff benutzt und seine Asche zu Potasche versiedet. Der Anbau von Pflanzen mit kalireicher Asche zum Zweck der Potaschengewinnung ist aus diesen Gründen eine missverständene auf irriger Berechnung begründete Massregel, die man häufiger angepriesen als befolgt hat. Um einen Grad lockerer an jenen Kreislauf der Stoffe ist die Waldcultur gebunden, die dem Boden nie mehr an ihren Erzeugnissen entzieht, als derselbe freiwillig unter fortdauerndem Einfluss der Verwitterung ohne Ersatz herzugeben vermag. Die Asche der als Brennstoff verwertheten Holzgewächse, ohnehin reich an Alkali, kann daher ohne Verstoß gegen die besseren Grundsätze der Wirthschaft zu Potasche verwendet werden. In gebirgigen und abgelegenen Gegenden, wo in Folge der unzugänglichen Lage, des Mangels an Transportmitteln oder an Absatz überhaupt, eine Verwerthung des Holzes als Nutzholz oder Brennstoff ganz oder theilweise unmöglich ist, pflegt man das Holz überhaupt oder die nicht weiter nutzbaren Abfälle auch wohl unmittelbar zu Asche oder Potasche zu verarbeiten.

In öden unangebauten Landstrichen fallen jene Gründe natürlich weg und steht nichts im Wege, den Pflanzenwuchs in Bezug auf seinen Alkaligehalt zu verwerthen.

In Galizien (namentlich im Sanocker Kreis) und in Russland in einigen Gegenden benutzt man die in den Haushaltungen gesammelte Asche des Strohes zu Potasche. In den Waldungen der Karpathen Ungarns, Galiziens und Siebenbürgens besteht noch ausgedehnte Potaschengewinnung direct aus Holz, so in der Bukowina, Illyrien, Böhmen, Lithauen,

Allgemeines über die Pflanzenasche.

Allgemei-
nes über die
Pflanzen-
asche.

Polen, Russland, Norwegen und Schweden, am beträchtlichsten in Amerika. Dazu kommt die Verarbeitung aus manchen Abfällen pflanzlicher Stoffe, die sonst verloren gehen, oder dem Boden durch anderweitige Zufuhr ersetzt werden: die Abfälle von der Weinbereitung, die Weinhefe, das Rebenholz (so in Toskana), die Melasse vom Rübenzucker.

Die Benutzung der Pflanzenasche und ihres Alkaligehaltes hat herkömmlicher Weise verschiedene Formen angenommen, die nebeneinander bestehen. Zuweilen wird die Asche unmittelbar verwendet, wie die Holzasche aus den Feuerungen der Haushaltungen, die man sammelt, mit Wasser auszieht und ohne weiteres in der Form von Lauge benutzt. In anderen Fällen pflegt man die Asche, ohne Scheidung ihrer Bestandtheile bei der Erzeugung, durch Erhitzen bis zum Erweichen; Sintern oder Zusammenbacken nur in eine dichtere, zur Versendung geeignete Form zu bringen. Oder man laugt einen Theil der Asche aus, um dem unveränderten Rest mittelst dieser Lauge jene Form zu geben. In der eigentlichen Potaschensiederei, der gewöhnlichsten und rationellsten Art, die Asche zu Gute zu machen, zieht man die löslichen, das Alkali enthaltenden Theile der Asche mit Wasser aus und stellt aus der Lauge durch Verdampfen etc. eine feste Salzmasse, die Potasche, zum Behuf der Versendung dar.

Sinterasche;
in den Kar-
pathen,

In den Karpathen kaufen die Aschenbrenner Holz in unwegsamem einer anderweitigen Benutzung unzugänglichen Lagen und brennen sie zu Asche, wozu sie vorzugsweise Laubholz benutzen. Mit dieser Asche füllen sie einen berganliegenden zu einer Art Trog ausgehöhlten Tannenstamm und zünden ihn am unteren Ende an. Er ist zugleich Kessel oder Ofen und zugleich Brennstoff. Die Flamme, die man noch sonst mit aufgelegten Rindenstücken etc. nährt, zieht sich allmählich gegen die oberen Theile des Stammes hinan und verwandelt, während sie das Holz verzehrt, die Asche in eine schlackenartige Masse, die „*Aschengrieben*“, die man verkauft.

in Schlesien,

Die „*Sinterasche*“, wie man sie in den schlesischen Leinwandbleichen sonst zu verwenden pflegte, gewann man aus angefaultem geringwerthigen Holz. Die in der Lauge von 5 bis 6 Fuss zersägten Stämme verbrannte man auf reingemachtem Boden über Steinen und leitete das Feuer so, dass die Asche ins Sintern kam. Um das Ankleben zu verhindern bestreute man den Boden unter dem Feuer zuvor mit einer dünnen Schicht loser Asche.

in Schweden.

Aus dem Norden, von Schweden z. B., pflegte man sonst unter dem Namen Ochras oder Ockras eine rohe, eigens zubereitete Asche in den Handel zu bringen. Man suchte zu diesem besonderen Zweck hauptsächlich alte, abgestandene Bäume aus. Das in Scheiter gespaltene Holz wurde an Ort und Stelle, an einem gegen Wind geschützten, tiefegelegenen Platz bei möglichst gelindem Feuer niedergebrannt und die Asche — nachdem vorher Kohlen, Brände, Steine etc. ausgelesen worden — unter einer Hütte zusammengebracht. Sobald nun eine hinreichende Quantität vorhanden,

fang man an, eine Art roher Calcination damit vorzunehmen. Diese begann damit, dass der Arbeiter durch allmählichen Zusatz von Wasser und unter stetem Umkrücken aus der ganzen Masse einen Teig, gleichsam einen steifen Mörtel formte, der alsdann mit Fichtenholz in einen Scheiterhaufen geschichtet ward. Auf eine Lage am Boden geordneter Scheiter trug man eine Schicht von diesem Teig auf, darauf ward eine zweite Lage Scheiter, aber ins Kreuz gelegt, dann eine neue Schicht Aschenteig u. s. f., bis derselbe gänzlich untergebracht war. Nach dem Anzünden dieses mehrere Klafter hohen Haufens, wobei man das Feuer möglichst zu steigern suchte, kam die Asche ins Glühen und in Fluss; wenn dieser überall eingetreten, so rissen die Arbeiter den Haufen vollends um und bearbeiteten die geflossene Masse mit Stangen, woran sie sich nach dem Erkalten grösstentheils anhängt. Sie sieht schlackenartig und bläulich aus.

Auch die sogenannte Kolberger Waidasche ist eine durch nochmaliges heftiges Calciniren zusammengesinterte Holzasche. Waidasche.

Der Name Waidasche, womit die Kaufleute ursprünglich jede bessere Sorte Asche (Potasche) im Allgemeinen auszuzeichnen, oder die geringeren über ihren Werth anzubringen strebten, rührt daher, dass die Blaufärber immer die besten Potaschen zur Anstellung der Waidküpen aufkauften.

Die Hefe, welche man in ein gemeinschaftliches Gefäss sammelt, Hefenasche. wenn der Wein vergohren hat und abgezogen ist, lässt man vollends absitzen, um sie von dem Rest des Weines zu trennen. Es bleibt ein zäher Schlamm, welcher zu $\frac{1}{3}$ Centr. etwa in Säcke gebracht und abgepresst wird. Die Presskuchen müssen nach dem Herausnehmen krumm gebogen werden, damit sie in der Sonne nachher rasch und vollständig austrocknen können; dies ist eingetreten, wenn sie spröde und zerreiblich erscheinen. Das Verbrennen dieser Hefenziegel geschieht auf einem tennartigen oder gepflasterten Boden, welcher, um die Asche besser zusammenzuhalten, von einem lose aus Ziegelsteinen aufgesetzten Mauergeviert umgeben wird. Dieses ist anfangs niedrig und wird in der Masse erhöht, als die Asche sich anhäuft. Zuerst zündet man in der Mitte ein Reisigbündel an und legt einige Hefenbrode hinzu, zu welchen man sogleich neue hinzufügt, wenn sich die ersten in Gluth befinden, und fährt damit fort, so lange noch Vorrath vorhanden. Hierbei kommt es darauf an, das Feuer so zu nähren, dass alles vollständig verbrennt, ohne dass aber eine zu heftige Flamme Aschentheile mit fortweht, oder zu viel Alkali verflüchtigt. Die Einäscherung von 1000 Hefenziegeln, welche 60 Ctr. wiegen, liefert durchschnittlich 10 Ctr. Asche von vorzüglicher Güte. Eine ähnliche, nicht ganz so werthvolle Waare liefern die Weintrestern.

In den polnischen Wäldern geschieht die Einäscherung des Holzes zur sogenannten „Blauasche“ in 3 Fuss tiefen Gruben von 4 bis 5 Fuss ins Geviert, die man in festem thonigen Boden aushebt, mit flachen Steinen möglichst eben auskleidet und möglichst austrocknet. Auf den Polnische Blauasche.

Boden der Grube breitet man eine Schicht Holzasche 6 Zoll hoch und legt über die Ränder zwei oder drei Eisenstangen, auf welche man das Holz — Buchen, Birken, Eichen, Ahorn, Erlen — schichtenweise aufhäuft und von unten anzündet. Sobald die Flamme heraufbricht, dämpft man sie durch Aufgiessen von Aschenlauge, die man zuvor durch Ausziehen von Asche mit Wasser bereitet und in Trögen zur Hand hat, mit Schaufeln aber so, dass die Flamme nie erlischt. Der Rückstand der verdunsteten Lauge, die Asche des brennenden Holzes und die in die Grube eingetragene Asche vermischen sich mit der herabfallenden Kohlen- gluth. Sobald das aufgelegte Holz verzehrt ist, trägt man neues nach bis zuletzt die ganze Grube mit dem brodelnden flüssigen Aschengemenge angefüllt ist. Man zieht nun die grösstentheils auf der Oberfläche schwimmenden Kohlen mit einem Haken ab, lässt die Masse erkalten, die dann zu einem einzigen festen Klumpen erstarrt und den man zerschlägt und in Fässer verpackt. Die reinsten Stücke werden besonders ausgehalten und sind die sogenannte „*Blaukrone*“. — Man verbraucht zum Füllen einer Grube obiger Grösse etwa 12 Klafter Holz und 200 Scheffel Asche für die Lauge, welche zusammen 24 Ctr. Blauasche liefern. — Ebenso wird die „*preussische Blauasche*“ durch Verbrennen von Holz und Besprengen mit Aschenlauge erhalten.

Eine andere Art ähnlicher Asche erhält man in Polen und Schweden angeblich, auch in Russland, durch Tränken dünner Buchenspäne mit dicker Aschenlauge, Brennen der Späne und Calciniren des Rückstandes.

Die „*Danziger Waidasche*“ wird aus einer Mischung gewöhnlicher Holzasche, bis zur Honigdicke eingedampfter Aschenlauge (ebenfalls Ochras genannt, Kohlenpulver und Wasser, z. B. 60 Thle. Asche, 10 Thle. Ochras, 3 Thle. Kohle und 10 Thle. Wasser, gewonnen. Die gleichförmig gemengte und durchfeuchtete Masse wird im Ofen durchgeglüht bis die Kohle verzehrt und das Ganze zusammengebacken ist. Nach dem Erkalten bildet sie eine steinharte klingende Masse von bläulich-grauer Farbe und etwas buntem Ansehen. Sie ist, namentlich wenn zu stark gebrannt, dicht, nicht leicht an der Luft zerfallend, zieht Wasser langsam an und ist ziemlich schwierig damit auszuziehen.

Erzeugnisse wie die beschriebenen und ähnliche einer mehr oder weniger rohen Behandlung sind selten geworden und verschwinden mehr und mehr aus dem Verkehr. Die unlöslichen Theile der Aschen sind mit sehr wenigen Ausnahmen für die Anwendung ohne Werth, also todter Ballast, eine Vertheuerung der Versendung. Durch den Zug der Oefen wird Alkali mit fortgerissen, durch die Hitze solches zum Theil verflüchtigt. Die Verarbeitung der Asche zu eigentlicher Potasche bringt nur die löslichen brauchbaren Theile in den Handel und ist insofern mehr in Einklang mit den Forderungen der Verbraucher. Aber insofern dieser Zweig nur in Gegenden ausführbar ist, die den wissenschaftlichen und technischen Hilfsmitteln wenig zugänglich sind und den Unternehmungsgeist nicht anlocken, hat auch die Potaschengewinnung fast überall die

Danziger
Waidasche.

Eigentliche
Potasche.

Form eines rohbetriebenen Kleingewerbes ohne Kapitalanlage beibehalten.

Die Arbeiten bestehen im Brennen oder Sammeln der Asche und ihrer Vorbereitung, im Auslaugen der Asche, endlich in der Ueberführung der Salze derselben in die feste handelsgerechte Form durch Eindampfen und Calciniren.

Wo man die Asche eigens brennt, verwendet man dazu meist sonst nicht verwerthbares Abfallholz, Ranken von Weinreben u. s. f. Nur in Waldgegenden, die anderweitige Benutzung durch ihre Lage nicht zulassen, auch anderes Holz, so in manchen europäischen Waldgebirgen, in Amerika. Der Hauptrohstoff sind immer die Erzeugnisse des Waldes, Kräuter, Steppenpflanzen sind weniger zugezogen. Am besten bewerkstelligt man die Einäscherung in Gruben und mit der Vorsicht, dass nicht zu viele Aschentheile durch den Zug verweht werden, dass die Asche lose bleibt und nicht sintert, was das Auslaugen nutzlos erschwert, und dass die Hitze nicht zu sehr gesteigert wird, wodurch sich gerade der werthvollste Theil der Asche, das Alkali, vorzugsweise verflüchtigt. Wo man die Asche aus den Feuerstellen der Haushaltungen sammelt ist darauf zu sehen, dass sie rein, d. h. nicht betrügerisch oder zufällig mit Sand, Strassenstaub, Kehrlicht u. dergl. oder Torf- und Steinkohlenasche vermischt ist, die kein Alkali, aber sehr viel schwefelsauren Kalk enthalten, welcher sich mit dem kohlen-sauren Kali umsetzt zu schwefelsaurem Kali und kohlen-saurem Kalk; 1 Theil Torfasche soll auf diese Weise 3 Theile Holz-asche verderben (Chevallier).

Brennen
und Sam-
meln der
Asche.

In jedem Fall wird man gut thun, die werthvollere und reichere Asche des Laubholzes, namentlich des Buchenholzes, von der der Laubhölzer getrennt zu halten. Sämmtliche Asche, wie sie auf Vorrath in den Siedereien zusammengebracht wird, muss vor dem Gebrauch abgeseiht werden, theils um sie gleichmässig locker zu erhalten, theils zur Entfernung der Kohlen und angebrannten Stücke, die die Lauge ohne Noth färben. Die Asche muss endlich selbstverständlich gegen Nässe und Regen geschützt aufbewahrt werden.

Die einzig sichere Probe auf die Güte der eingebrachten Asche, nämlich die alkalimetrische, wird in der Ausübung selten gebraucht, weil für die ungeübten Arbeiter zu schwierig. Man begnügt sich, sich nach Ansehen, Farbe, Geschmack, Anföhlen, Schwere der Asche, auch wohl nach einer Auslaugprobe im Kleinen zu richten.

Beim Auslaugen der Asche ist die Aufgabe, die in Wasser löslichen Theile, die etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ ausmachen, von den unlöslichen zu trennen. Die löslichen Salze sind theils sehr leichtlöslich, wie das kohlen-saure Kali, theils leichtlöslich, wie die Chlorüre der Alkalien; nur das schwefelsaure Kali, welches sich übrigens in jeder Asche in grösserer Menge vorfindet, ist schwerlöslich. Um die Asche auf der einen Seite vollständig zu erschöpfen, auf der anderen Seite aber möglichst concentrirte Lauge zu erhalten, ist daher ein planmässiges methodisches Auslaugen ange-

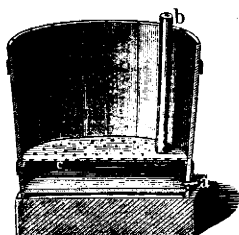
Auslaugen.

Auslaugen.

zeigt, wie man dies in ähnlichen Fällen stets anwendet. Dabei wird die Asche stets mehrmals hintereinander ausgezogen und umgekehrt kommt das Wasser jederzeit auf verschiedene Antheile Asche, so zwar, dass die gebildete Lauge zuletzt auf frische Asche und das Wasser oder die ganz schwache Lauge auf die fast erschöpfte Asche kommt. Bei einem so rohen Betrieb wie die Potaschensiederei findet man diese methodische Behandlung am seltensten. Man begnügt sich meist, die Asche mit drei Wassern auszulaugen, die erste und zweite Lauge als hinreichend concentrirt einzudampfen und mit der dritten schwachen Lauge die nächste Operation statt mit Wasser zu beginnen.

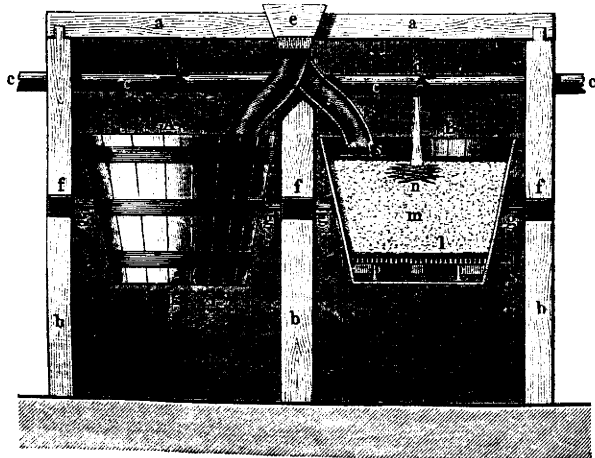
Die Auslaugegefäße verschafft man sich häufig aus alten Tonnen, die man durch den Spund in zwei Hälften zu je zwei Bottichen auseinanderlegt. Sie erhalten dann die Einrichtung wie die eigens hergestellten Auslaugebottiche Fig. 69: *c* ist der falsche oder Siebboden, mit Stroh belegt, *a* der Zapfen zum Ablassen der Lauge und *b* ein Rohr, durch welches das Wasser oder die Lauge nach dem Aufgiessen die Luft verdrängt. Sehr zweckmässig sind die in Fig. 70

Fig. 69.



abgebildeten Auslaugebottiche *A, B*. Sie sind in einem Gerüst *a b* von Balken mittelst der eisernen Zapfen *g g* drehbar in den Pfannen *f f* aufgehängt, so dass sie beim Entleeren leicht umgekippt werden können. Auf den Boden *r* des Bottichs *B* kommen vier Unterlags-

Fig. 70.



stücke oder ein massives Kreuz von Holz *p p*, darauf der durchlöchernte Boden, auf diesen eine Strohmatten *l*, dann die bis auf einige Zoll unter

den Rand reichende Lage Asche *m*, die von oben mit einer zweiten Auslaugen. Strohmatte *s s* bedeckt ist. Das aufzugießende Wasser oder die Lauge gelangen durch das Rohr *c c* und durch die Hahnen *d* in die Bottiche; damit der Strahl der einlaufenden Flüssigkeit da, wo er auffällt keine Höhlungen ausspült, ist an diesem Punkt unter der Strohmatte *m* noch ein Strohbund *n* eingelegt. Der Zapfen *k* dient zum Ablassen der Lauge, der Holztrichter *e* mit dem Schlauch von Sackleinwand zum Einfüllen der Asche.

An manchen Orten pflegt man die Asche vor dem Einbringen in die Auslaugebottiche oder „Aescher“ vorher in einem besonderen Trog oder Kasten von Holz zu netzen, d. h. mit soviel Wasser zu begiessen, dass sie allseitig und mässig durchfeuchtet ist ohne einen Schlamm zu bilden. Die Flüssigkeit dringt dann beim Auslaugen leichter und gleichmässiger durch, die zwischen den Theilen der trockenen Asche eingeschlossene Luft ist beseitigt und die Asche lässt sich dichter in den Bottich einbringen. Zu dem Ende ist es aber unerlässlich, die Asche beim Besprengen mit Wasser gehörig umzuschaukeln und einen halben oder ganzen Tag liegen zu lassen bis das Wasser gleichmässig eingedrungen. Viele scheuen aber diese sehr zweckmässige Vorbereitung der Asche wegen der damit verbundenen Arbeit und begnügen sich, die trocken in den Aescher eingetragene Asche etwas festzudrücken. Die Asche wird in Karren angefahren, die gerade eine Beschickung fassen und so zugleich als Mass dienen. Der Gang des Auslaugens ist nun der folgende:

Man lässt zuerst die schwächste Lauge, welche man von der vorhergehenden Operation zurückgehalten, auf die Aescher und zwar soviel, dass die Lauge, nachdem sie vollständig eingedrungen, noch zwei Zoll über der Asche steht, worauf man die Strohmatte auflegt und das Ganze der Ruhe überlässt. Nach etwa vier Stunden lässt man die gebildete Lauge durch den Zapfen ab; sie ist die stärkste und kommt in den Vorrathbehälter zum Versieden. Wenn sie völlig abgelaufen ist, füllt man den Bottich mit der einmal ausgezogenen Asche mit Wasser auf, lässt die Flüssigkeit nach zwei Stunden ab und auf dieselben Aescher ein zweites Mal zurück, wo sie ebenfalls zwei Stunden verbleibt. Diese zweite schon schwächere Lauge wird zur ersten stärksten hinzugefügt; beide zusammen bilden die siedewürdige Lauge. Es kommt schliesslich ein dritter Antheil Wasser auf den Aescher; nach einigen Stunden wird auch dieses als schwächste Lauge in einen besonderen Behälter abgelassen und dient, wie schon erwähnt, das nächste Mal statt Wasser und so für jede folgende Operation. Man lässt die Hähne die ganze Nacht offen, damit der unlösliche Rückstand im Aescher so gut wie möglich abtropft.

Man pflegt die Aescher am passendsten so einzutheilen, dass die eine Hälfte im Auslaugen begriffen ist, während die andere zum Entleeren und frischen Beschicken bereit steht. Beim Entleeren fährt man einen niederen Bretterwagen unter den Bottich, nimmt die Strohbdeckung ab, kippt ihn um und hilft dem von selbst herausfallenden Aschenrückstand

Auslaugen. mit einer schaufelartigen Harke nach. Dieser Rückstand, der „*Aescherich*“, ist für viele Fälle, namentlich für sogenannten schweren und kalten Boden, ein sehr brauchbarer Dünger.

Wo man beim Auslaugen Wärme anwendet, giesst man nur zuletzt kaltes Wasser auf, beim ersten und zweiten Auslaugen aber warmes, oder vorgewärmte Lauge, oder man setzt den kalten Laugen kochendes Wasser zu.

Französi-
sche Art.

Die französischen Potaschesieder bedienen sich mit einem sogenannten Pfaffen versehener Auslaugebottiche. Sie haben keinen Siehboden noch Zapfen in der Wand, sondern in der Mitte des Bodens ein Loch, in welches man ein aus mehreren in einandergesteckten Stücken bestehendes Rohr von der Höhe des Bottichs einsetzt. Man rührt darin die Asche mit der zum Auslaugen bestimmten Flüssigkeit durcheinander und lässt absitzen. Nach einiger Ruhe hat sich der nicht gelöste Theil der Asche nach unten begeben, oben ist eine Schicht klarer Lauge. Indem man nun die Röhrenstücke über dem Bodensatz abnimmt, läuft die Lauge ab, während das Uebrige, weil es sich tiefer befindet als der stehen gebliebene Theil des Rohres, zurückbleibt. Nachdem der obere Theil des Rohres wieder aufgesetzt ist, schreitet man zum zweiten Auslaugen u. s. f.

Real'sche
Presse.

Statt des einfachen Uebergießens in den Aeschern hat man auch die bekannte Real'sche Presse, welche z. B. in der Pharmazie zum Ausziehen von zerstoßenen Kräutern, Wurzeln, Rinden etc. grossen Vortheil gewährt, zum Auslaugen der Asche empfohlen. Das Wesentliche der Real'schen Presse ist, dass die zum Ausziehen dienende Flüssigkeit mittelst des Druckes einer Wassersäule von zehn, zwanzig und mehr Fuss durch das zu bearbeitende Material durchgetrieben wird. Sie gewährt den Vortheil einer vollkommenen Erschöpfung mit dem geringsten Aufwand von Flüssigkeit und mithin auch sehr concentrirter Lösungen, indem sie, nach dem Grundsatz der Verdrängung arbeitend, den aufeinander folgenden Schichten der Auslaugeflüssigkeit nicht erlaubt, sich beim Durchgang durch das Material zu mischen. Bei allen Vorzügen ist sie für die Potaschesiedereien wenig am Platz, theils weil die Arbeiter damit nicht recht umzugehen verstehen, theils weil die unlöslichen Theile der Asche einen zarten feinen Schlamm bilden, der sich ganz anders und viel ungünstiger verhält, wie Vegetabilien. Sie hat daher nirgends Eingang gefunden um so mehr, als die weiter oben beschriebene methodische Auslaugung einfacher und zweckmässiger ist.

Bei dem methodischen Verfahren erhält man Laugen von 12° bis 15° B., selten mehr; bei dem gewöhnlichen Verfahren oft so schwache, dass man in manchen Fällen 60 Stunden lang sieden muss, um daraus feste Salzmasse zu erhalten.

Von 100 Gew.-Thln. guter Holzasche erhielt Chevallier 12 bis 14 Gew.-Thle lösliche Salze.

Die gewonnene Lauge ist eine Auflösung von den alkalischen Salzen der Asche, woran die des Kalis den grössten Theil, die des Natrons in

der Regel nur einen kleinen Theil ausmachen. Unter diesen Salzen stehen die kohlen-sauren der Menge nach in erster Linie, die schwefelsauren in zweiter Linie, während die kieselsauren Salze und Chlormetalle nur geringe Beträge ausmachen. Zu gleicher Zeit löst die Flüssigkeit während des Auslaugens eine merkliche Menge organischer Substanzen auf, namentlich aus der der Asche stets beigemengten unausgebrannten Kohle, aus eingemengter Dammerde, aus dem Holz der Bottiche und Behälter u. s. w. In Folge der Beimengungen dieser Stoffe, die gewöhnlich — was man jedoch nicht streng nehmen muss — als Ulmin und Ulminsäure angesprochen werden, ist die Lauge stets schmutzig-braun gefärbt. Endlich enthält die Lauge, insofern in den Auslaugebottichen eine vollkommene Filtration nicht möglich ist, auch jederzeit einen Antheil des unlöslichen Bestandes der Asche beigemengt, namentlich von den feinertheilten, lockeren und leicht aufschwemmbarren Oxyden des Eisens und Mangans.

Dampft man diese Lauge ein, so vertieft sich ihre Farbe nach und nach bis zum Dunkelbraunen, sie wird zuletzt syrupdick und beginnt dann festes Salz abzusetzen. Erst scheiden sich schwefelsaure Salze ab und die Chlormetalle, dann kohlen-saure Salze mit weniger Wasser als gewöhnlich, zwischendurch die kieselsauren. Die abgeschiedenen Salze setzen sich an der Fläche der Kessel ab und backen dort pfannenstein-artig zu festen Krusten zusammen, die man nachher mit Hammer und Meissel heraus schlagen muss (Hartsieden; Ausschlagen der Potasche). Wenn man in dem Zeitpunkt, wo die Ausscheidung der Salze in der dick gewordenen Lauge beginnt, dieselben bei lebhaftem Umrühren und mässigem Feuer zur Trockne bringt, so bildet sie eine lose nicht anhängende Salzmasse (Ausrühren der Potasche). Die hartgesottene oder ausgeschlagene Potasche bildet nach innen braune, nach aussen — wo sich mehr die ungefärbten Salze absetzen und die Masse stärker erhitzt und ausgetrocknet wird — hellere weissliche Rinden. Sie ist stärker entwässert als die ausgerührte, welche eine mehr braune gleichartige krümliche Masse bildet.

Versieden
der Lauge.

Hartsieden
und Aus-
rühren.

In den Potaschesiedereien siedet man, nach dem einfachsten und rohesten Verfahren, die Lauge einfach hart und schlägt die Salzmasse aus den gusseisernen Kesseln. Dass diese letzten dabei in Folge ungleicher Erhitzung gern springen, dass damit viel Zeitverlust und Arbeit verbunden ist, liegt auf der Hand. Besser eingerichtete Siedereien haben daher die Arbeit in die untergeordneten Theile (Vorwärmen, Verdampfen und zur Trocknebringen) zerlegt und darnach zusammengesetztere Einrichtungen angenommen. In einigen dieser Apparate wird die Lauge durch Hartsieden zur Trockne gebracht, in anderen die ausgerührte Salzmasse in einem Flammofen entwässert.

Bei dem Abdampf-ofen *a, a, a...* von Wölfer (Fig. 71 u. 72 s. f. S.) ist *d* die Verdampfpfanne, *f* der eiserne Vorsiedekessel, *e* die Vorwärmepfanne; die beiden zur Seite befindlichen Kessel *h h'* von Gusseisen sind zum Hartkochen. Sowohl die Pfanne *d* als die beiden Kessel *h h'* haben eigene

Versieden
der Lauge.

Feuerungen, deren Zug *gg* gemeinschaftlich unter *f* und *e* durch nach dem Fuchs *c* geht. Diese abgehende Hitze erwärmt zuerst die Pfanne *e* mit Vorrathslauge auf eine mässige Temperatur; die Lauge kommt dann

Fig. 71.

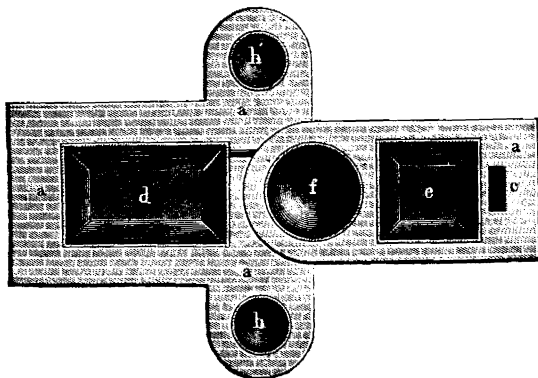
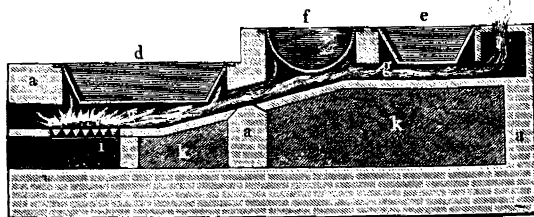
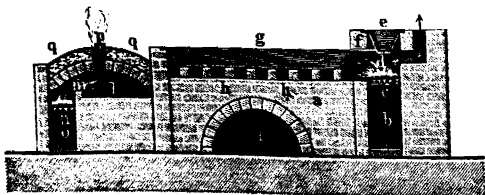


Fig. 72.



in den Kessel *f* an der heissesten Stelle der Feuerung, wo sie beständig siedet und schon concentrirter in die Pfanne *d* gelangt. In diese wird die Lauge unter beständigem Nachfüllen und Ergänzen des Verdunsteten bei mässigem Feuer unter ihrem Siedepunkt bis zum Hartkochen eingedickt. Sobald dieser Punkt erreicht ist, lässt man die dicke Lauge in den Kessel *h*, zündet Feuer unter demselben an und siedet die Lauge hart. Inzwischen ist die Pfanne *d* wieder gefüllt und damit weiter gearbeitet worden; wenn auch diese zweite Beschickung zum Hartkochen gar ist, so kommt sie in den Kessel *h'*. Während dessen meisselt man

Fig. 73



die Salzmasse aus *h*, nachdem man das Feuer darunter gelöscht hat u. s. f. Von oben wird stets neue Lauge in *e* nachgefüllt.

Bei der Einrichtung Fig. 73 sind nur zwei Pfannen vor-

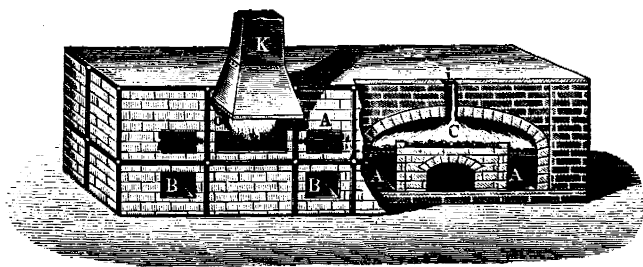
handen, die zum Vorwärmen *e* und die Abdampfpfanne *g*; an die Stelle des Kessels zum Hartkochen tritt der Flammofen *l*. In dem Mass als die in *g* befindliche Lauge eindunstet, welche man fleissig umrührt, wird siedende Lauge aus der Vorrathpfanne zugelassen. Sobald die Lauge dick eingesotten ist, lässt man sie nach dem daneben und etwas tiefer liegenden Ofen *l* ab, wo der Rest des Wassers ausgetrieben wird. Auf dem Heerd oder der Sohle dieses Ofens empfängt die gestehende Lauge das Feuer von oben, backt daher nicht so sehr fest auf der Sohle auf, um so weniger, da man nur wenig und mässiges Feuer anwendet. Wenn die Masse trocken geworden, so scharrt man sie zur Weiterbenutzung mit Haken heraus.

Versieden
der Lauge.

Die zur Trockne verdampfte Potasche wird nur selten als solche in den Handel gebracht und dann nur die feste hartgesottene. Ein Wassergehalt von 6 Proc., bei der ausgerührten von 12 Proc., der Gehalt an organischen Substanzen, das schlechte Ansehen, die schmutzige, bei der hartgesottenen Potasche auch sehr ungleiche Farbe, die Leichtigkeit, mit der sie Wasser anzieht, namentlich die ausgerührte, endlich die Unreinheit und braune Farbe ihrer Auflösungen in Wasser, machen sie in der That dazu wenig geeignet. Es ist daher fast allgemein üblich, die zur Trockne gebrachte Salzmasse der Aschenlauge durch „Calciniren“, d. h. durch Ausglühen von dem Wasser zu befreien, in eine dichtere weniger zerfliessliche Form überzuführen und ihr durch Verbrennen der organischen Substanz ein besseres Ansehen und reinere Farbe zu geben, so dass sie ungefärbte Auflösungen liefert. Zum Calciniren dienen in Russland und sonst an mehreren Orten Oefen von der Einrichtung Fig. 74,

Calciniren
der Potasche.

Fig. 74.



von denen man gewöhnlich zwei nebeneinander zu bauen pflegt. Es sind liegende Flammöfen mit zwei Feuerungen *A* und *B*, deren Flammen von beiden Seiten über dem Heerd oder der Calcinirsohle *C* in der Mitte zusammenschlagen und dort entweder durch die Gichtöffnungen *ii* entweichen, deren vier über der Breite des Gewölbes nebeneinander angebracht sind, um die Flammen auszubreiten und zu vertheilen; oder die Flamme geht durch die Arbeitsöffnung *o* in einen vor dem Ofen angebrachten Rauchfang *K*. Die unteren Thüren führen zum Aschenfall,

Calciniren.

die oberen zu der mit Holz gespeisten Feuerung. — Der deutsche Calcinirofen hat bei sonst ähnlicher Einrichtung nur eine Feuerung und an der gegenüberstehenden Seite an jeder Ecke einen kurzen Kamin. — Bei dem sogenannten fränkischen Calcinirofen befindet sich die Feuerung unterhalb der Sohle, heizt diese erst von unten, steigt am hinteren Ende aufwärts und geht dann von hinten nach vorn, wie bei den übrigen Oefen, über der Sohle weg. — Je nach der Ausdehnung des Betriebes hat man die Oefen von verschiedener Grösse, zu 3 Ctr., zu 6 Ctr., Oefen wie der abgebildete zu $2 \times 12 = 24$ Ctr. Beschickung.

Man beginnt damit, den Ofen vorzuheizen, was etwa 6 bis 8 Stunden Feuerung erfordert. Wenn er auf die Rothglühhitze gebracht ist, trägt man die Beschickung ein, aber portionenweise z. B. auf dreimal, um eine zu rasche Abkühlung des Ofens und Verwerfungen der Sohle zu vermeiden, schliesst die Thür der Arbeitsöffnung und beobachtet durch eine Oeffnung in derselben den Fortgang. Wenn die Hitze des Ofens einigermaßen durchgegriffen, so fängt die Masse an zu verknistern, was wesentlich den Chlormetallen und den schwefelsauren Salzen zuzuschreiben ist. Bald darauf fängt die Salzmasse an ihr rückständiges Wasser abzugeben, wobei ein nebelartiger Dunst sich erhebt (das „Schäumen“). Wenn das Feuer zu grell geht und die Salzmasse noch viel Wasser enthält, so droht sie sich in ihrem eigenen Wasser zu verflüssigen. Zeigt sich diese Neigung, so ist ihr durch fleissiges Umrühren zu begegnen und jedenfalls dahin zu arbeiten, dass sie keinen zusammenhängenden Kuchen bildet, welchen das Feuer nicht zu durchdringen vermag, sondern die Form von Brocken und von Schollen behält, und krümelich aussieht. Nach Verlauf einer Stunde etwa ist die Salzmasse entwässert, ihre Farbe erscheint heller und die eigentliche Calcination beginnt nun. Auch diese erfordert viel Aufmerksamkeit. Man schürt am besten mit Fichtenholz so, dass eine klare mehr oxydirende Flamme entsteht und steigert die Hitze so, dass die Beschickung hoch rothglühend wird, aber ohne in feurigen Fluss zu kommen, was besonders sehr chlornatrium- und chlorkaliumhaltige Potaschen gerne thun. Die organische Substanz der Aschensalze wird nämlich zu Anfang der Calcination verkohlt; wenn die Masse in Fluss käme, so würde die Kohle davon eingehüllt und nicht verbrennen können. Man hält aus dem Grund die Hitze stets unter dem Schmelzpunkt und sucht etwaige Uebergriffe dadurch auszugleichen, dass man die zu heiss gewordenen Theile der Salzmasse nach den kühleren Seiten des Ofens schiebt und umgekehrt, wenn es sein muss, auch das Feuer etwas dämpft. Zugleich ist man bedacht, alle grösseren Brocken und Schollen zu zerschlagen, dass sie gehörig durchbrennen. Wenn die Arbeit und der Ofen gut geht, so muss die Beschickung zuletzt wie ein hellglühender Sand aussehen. Nach etwa sechs Stunden ist sie durchcalciniert, die Brocken erscheinen weiss und zeigen beim Zerschlagen keine schwarzen Stellen mehr. Zum Schluss schlägt man alle Brocken gleichmässig klein, so dass nur erbsen- bis haselnussgrosse Körner bleiben und

die fertige Potasche oder Perlasche kann nach dem Abkühlen verpackt Calciniren und versendet werden.

Die eingetragene Salzmasse verliert 8 bis 10 Proc., öfter 10 bis 15 Proc., selbst bis 25 Proc. an Gewicht durch das Calciniren. Zu 12 Ctr. Potasche bedarf man 1 Klafter Kiefernholz im Calcinirofen. Bei der ersten Beschickung giebt dieser eine etwas unreine Potasche, weil sich viel Thon und Sand von dem Mauerwerk einmischt; für die Folge jedoch bildet sich eine Kruste durch Einwirkung des Alkalis auf die Thonsteine, so dass die Potasche gleichsam auf sich selbst calcinirt wird.

In Nordamerika, wo man das Holz der Urwälder eigens für die Potaschesieder einäschert, macht man zweierlei Producte, die „*perlash*“ und die „*potash*“.

Nordameri-
kanische
Potasche.

Die „*perlash*“, unserer gewöhnlichen Perl- oder Potasche entsprechend, wird nach einem von dem europäischen etwas abweichenden Verfahren gewonnen. Im Staate Wisconsin z. B. in folgender Weise. Die in der Siederei („*ashery*“) zusammengebrachte Holzasche wird in Trögen von 10 Fuss Länge bei 4 Fuss Weite und 3 Fuss Höhe aus Holz, durch wiederholtes Aufgiessen von heissem Wasser ausgezogen. So lange die gebildete Lauge noch heiss abläuft, gilt dies als ein Zeichen, dass das Wasser noch Alkalisalze auflöst (wobei Wärme entbunden wird); kommt die Flüssigkeit kühl, so gilt die Asche für erschöpft. Die gewonnene Lauge wird nun in Kesseln eingekocht und zwar hartgesotten und die erhaltene sandsteinähnliche dunkelfarbige Masse („*blacksalt*“) in einen Flammofen mit einer Sohle von 8 Fuss im Geviert in Posten von 8 Ctr. 7 bis 8 Stunden lang calcinirt. Das Produkt („*scorchsalt*“) — hierin unterscheidet sich das amerikanische Verfahren hauptsächlich vom europäischen — ist nicht Handelswaare; es wird im Gegentheil wieder in kochendem Wasser aufgelöst, die Lösung zwei Stunden der Ruhe überlassen, nachdem sie klar geworden von dem unreinen Bodensatz abgezogen und in ähnlichen Kesseln wie anfangs eingedampft und zum zweiten Mal hartgesotten. Sie bildet nun eine harte weisse Salzmasse („*whitesalt*“), die im Flammofen einer zweiten Calcination bei trockenem Lindenholz unterworfen wird. Nach dem Abkühlen wird sie verpackt und als fertige „*perlash*“ versendet. — Es leuchtet ein, dass die zweimalige Auflösung und Calcination der Potasche ein reineres und schöneres Product liefern muss, aber einen grossen Aufwand an Brennstoff verursacht. In Europa, wo es früher ebenfalls gebräuchlich war, ist es daher so gut wie ganz verschwunden.

Die calcinirte Potasche besteht aus leichten, blasigen, porösen aber harten, spröden und eckigen Stückchen; ihre Farbe ist unrein weiss, ins Graue, Perlgrau, oft ins Bläuliche und Grünliche ziehend, meist gefleckt. Braunrothe Flecken rühren von Eisenoxyd, blaurothe von mangansaurem Kali her, welches durch Einwirkung des kohlensauren Kalis auf Mangan- oxyd in der Glühhitze entsteht. Die calcinirte Potasche muss sich in gleichen Theilen heissen Wassers fast ganz auflösen und nur geringe

Die calci-
nirte Pot-
asche.

Die calcinirte Potasche.

Mengen unlöslicher Stoffe enthalten, welche allerdings nie ganz fehlen, denn zu dem, was schon die Lauge in Folge von unvollkommenem Abseihen in den Aeschern enthält, kommen noch Theile des Ofenmaterials, auch wohl Kohle und Asche aus der Feuerung hinzu.

Folgendes sind die bis jetzt beobachteten Bestandtheile der Potasche:

Im löslichen Theil: einfach kohlensaures Kali, schwefelsaures Kali, Chlorkalium, kieselsaures Kali, welche stets angetroffen werden; dazu kommen zuweilen: einfach kohlensaures Natron, phosphorsaures Kali, Schwefelkalium, mangansaures Kali, doppeltkohlensaures Kali, Aetzkali und organische Stoffe. Auch Kupfer und Jod sind in einzelnen Fällen vorgefunden worden, sowie kleine Mengen von Schwefelkalium oder Schwefelnatrium.

Im unlöslichen Theil findet sich stets Kieselsäure und zuweilen: kieselesaurer und phosphorsaurer Kalk, kohlensaurer Kalk, phosphorsäure und kohlensaure Bittererde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Thonerde und endlich Sand und Kohle.

Ueber den Betrag der einzelnen Bestandtheile käuflicher Potaschen giebt die chemische Analyse näheren Aufschluss. Schon Vauquelin hat seiner Zeit solche geliefert; er fand in der:

	Russi- schen Potasche	Amerikanischen		Trier'- schen	Dan- ziger	Vogesi- schen
		gewöhn- lichen	Perl- asche	Potasche		
Kali und Natron . .	67,0	74,4	65,5	62,5	52,3	38,5
Kohlensäure	22,0	10,3	26,7	17,3	26,4	26,4
Schwefelsaures Kali .	5,6	13,4	6,9	14,3	13,2	12,8
Chlorkalium	0,4	1,7	0,3	3,8	1,2	19,1
Wasser u. Unlösliches	4,9	0,2	0,5	2,1	6,9	3,1
Summa	99,9	100,0	99,9	100,0	100,0	99,9

Von neueren mit besseren Hilfsmitteln und Methoden ausgeführten Analysen mögen folgende hier eine Stelle finden:

	Pesier						F. Mayer	Her- mann	v. Ba- ste- laer.	Chemischer Bestand.
	Toskanische	Russische	Amerika- nische		Vogesische	Russische	Amerika- sche 3te Qualität	Kasaner	Russische	
			röth- liche	Perl- asche						
Kohlens. Kali . .	74,10	69,61	68,04	71,38	38,63	50,84	38,47	77,97	50,84	
„ Natron .	3,00	3,09	5,85	2,31	4,17	12,14	6,03	—	12,14	
Schwefels. Kali . .	13,47	14,11	15,32	14,38	38,84	17,44	53,34	17,06	17,44	
Chlorkalium . . .	0,95	2,09	8,15	3,64	9,16	5,80	—	3,96	5,80	
Wasser, hygroskop.	7,28	8,82	—	4,56	5,34	10,18	—	—	10,18	
Unlösliche Theile .	1,20	2,28	2,64	2,73	3,80	3,60	1,54	0,21	3,60	
Summa	100,00	100,00	100,00	99,00	99,94	100,00	100,00**)	100,00*)	100,00	
Alkalimetr. Grade.	56°	53°,1	55°	54°,4	31°,6	47°,2	—	—	47°,2	

*) Darin noch phosphorsaures Kali 0,44

Kieselerde 0,34

**) Darin noch 0,62 Chlornatrium.

Eine schon S. 255 erwähnte Art von Potasche, die in Amerika häufig gewonnen wird und dort „*potash*“ im engeren Sinn genannt wird, ist die „*rothe amerikanische Potasche*“ oder „*Steinasche*“. Sie unterscheidet sich von der europäischen Potasche und der amerikanischen Perlasse dadurch, dass die Lauge vor dem Eindampfen mit gelöschtem Kalk theilweise ätzend gemacht und in diesem Zustand, nachdem sich der Kalk abgesetzt hat, hartgesotten wird. Sie kann nicht calcinirt sein, weil sich im Flammofen das Aetzkali wieder in kohlen-saures Salz verwandeln würde. Im Handel kommt sie in Form von Bruchstücken von zwei bis drei Zoll dicken Kuchen vor, ist steinhart, fest und von rother Farbe durch eingemengtes Eisenoxyd. Wegen der grossen Neigung des Aetzkalis zu zerfliessen, pflegt man sie stets in saubergefugten eichenen Fässern zu versenden. Wie die nachfolgenden Analysen solcher Steinassen des näheren ausweisen, ist der Gehalt an Aetzkali sehr schwankend, von 4 bis 50 Proc. Auch Brunnquell fand in zwei Proben:

a. Kohlen-saures Kali 40,4 Proc., Kalihydrat 42,5 Proc.

b. „ „ 37,5 „ „ 41,3 „

Steinasche.

	v. Bastelaer			F. Mayer Amerikanische Potasche, aus New-York bezogen				
				Beste	Zweite	Erste	Zweite	
				Sorte		Qualität		
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5
Kohlens. Kali . .	21,47	30,43	12,96	43,68	24,57	15,07	56,01	53,15
„ Natron .	22,99	23,90	17,07	—	4,27	4,70	—	14,01
Aetzkali	4,46	9,33	21,71	49,68	44,43	38,69	5,61	4,49
Schwefels. Kali .	20,08	25,05	23,70	4,07	16,14	19,76	27,70	21,30
Chlorkalium . . .	7,55	4,20	7,89	—	—	—	—	—
Chlornatrium . .	—	—	—	1,64	4,40	6,60	10,49	5,37
Wasser	9,37	3,11	0,81	—	—	—	—	—
Unlösliche Theile .	14,08	3,98	15,86	0,72	6,19	15,86	0,19	1,69
	100,00	100,00	100,00	99,79	100,00	100,68	100,00	100,01
Alkalimetergrade .	39°,0	51°,7	43°,8					

Der hohe Gehalt an kohlensaurem Natron bei einigen dieser Potaschen, der über den Gehalt der Aschen an Natron weit hinausgeht, ist wohl Folge von absichtlichem Zusatz.

Nachge-
machte Pot-
asche.

Nachgemachte oder künstliche Potaschen sind nämlich im Handel häufig vorgekommen. Einige sind Gemenge von Koch- und Glaubersalz mit etwas Potasche; sogenannte „Salzpotasche“ (eine in Köln mit Beschlag belegte Sendung davon enthielt 70 bis 80 Proc. Kochsalz, 15 bis 20 Proc. Glaubersalz und 1 bis 2 Proc. Potasche). Andere enthalten gar keine Potasche, sondern nur Soda mit Kochsalz und dergleichen gemengt und sind so zubereitet, dass sie die Potasche äusserlich möglichst getreu nachahmen. So fabricirte man künstliche amerikanische Steinasche aus mit Kalk kautisch gemachter Soda; der Aetzlauge setzt man vor dem Verdampfen 30 bis 40 Proc. Kochsalz zu. Die rothe Farbe wird durch Kupferoxydul hervorgebracht, da sich Eisenoxyd nicht gut vertheilt; man giebt auf 100 Thle. Soda 1 Thl. Kupfervitriol zu und reducirt das gefällte Kupferoxyd durch Umrühren mit Holz; vorher ist etwa vorhandenes Schwefelnatrium durch Zusatz von Chilesalpeter zu zerstören. Auch Gemenge aus gewöhnlicher Soda mit Chlorkalium zu gleichen Theilen kommen vor (Schwarz).

Potasche aus Weinrückständen.

Der Wein aus Trauben enthält saures weinsaures Kali in Auflösung. Aus Schlempe.
 Wo man den Wein zu Branntwein destillirt, bleibt dieses Kali in dem Destillationsrückstand, in der sogenannten „Weinschlempe“ neben einigen anderen zum Theil stickstoffhaltigen organischen Substanzen aufgelöst. In Frankreich wird die Destillation des Weins in sehr grossem Massstabe in 19 Departements betrieben: in dem einzigen Departement Hérault in 147 Brennereien, welche zusammen (jede 15000 bis 150000 Hektoliter) 2 Millionen Hektoliter Wein verarbeiten, woraus 200000 Hektoliter Weingeist von 86° und 1,8 Million Hektoliter Schlempe (dort „vinasse“ genannt) erfolgen. Die Vinasse enthält in 100 Lit.: 97 Lit. Wasser, 1,5 Kilogr. organische Substanz und 1 Kilogr. kohlen-saures Kali. Die 19 Departements zusammen erzeugen 9 bis 10 Millionen Hektoliter Schlempe jährlich (Batilliat).

Wenn man die Schlempe zur Trockne bringt, was in jenem Klima füglich durch Verdunsten an der Luft geschehen kann, und den Rückstand verkohlt und calcinirt, so liefert sie ohne weiteres eine vorzügliche Potasche. Heutzutage, wo die Weinsäure vielfache Anwendung findet und sehr gesucht ist, dürfte es vortheilhafter sein, die Schlempe auf Weinstein und diesen auf Weinsäure zu verarbeiten.

Zur Gewinnung der Weinsäure pflegt man den Weinstein mit Aus Weinstein.
 kohlen-saurem Kalk zu versetzen; es entsteht weinsaurer Kalk, während das Kali als neutralweinsaures Salz in Lösung bleibt. Durch Zufügen von Chlorcalcium setzt man auch dieses um, wobei abermals weinsaurer Kalk fällt und Chlorkalium entsteht, welches gelöst bleibt. Der weinsaurer Kalk wird schliesslich mit Schwefelsäure zerlegt, Weinsäure wird frei und schwefelsaurer Kalk scheidet sich ab. Bei diesem Verfahren geht das Kali zwar nicht verloren, aber es bleibt doch in einer Verbindung, als Chlorkalium, welche ungleich geringeren Werth als Potasche besitzt. R. Wagner macht daher den Vorschlag, statt der Kalksalze die Barytsalze zur Zersetzung des Weinstein anzuwenden. Man soll ihn zuerst mit Witherit (natürlichen kohlen-sauren Baryt) behandeln; nachdem der entstandene weinsaurer Baryt von dem neutral weinsaurer Kali getrennt ist, dieses mit einer Lösung von Aetzbaryt versetzen und so lange Kohlensäure einleiten, bis alles Kali in kohlen-saures verwandelt ist, worauf man die Lösung absitzen lässt und eindampft. Sie liefert ein kohlen-saures Kali frei von kohlen-saurem Baryt. Man würde auf 100 Gew.-The. Weinstein 49,5 Gew.-The. kohlen-sauren Baryt und 43 Gew.-The. Aetzbaryt nöthig haben.

Potasche aus Rübenmelasse.

Vollkommen gleichlaufende Verhältnisse wie die Destillation des Weins bietet die Branntweimbrennerei aus der Melasse der Runkelrübenzuckerfabriken in Bezug auf die Potaschegewinnung.

Die Rübe.

Die Wurzel der Zuckerrübe ist sehr reich an anorganischen Bestandtheilen des Bodens, sie hinterlässt 8 bis 12 Proc. ihrer trockenen Substanz an Asche, die ganz überwiegend aus auflöslichen alkalischen Salzen besteht. Denn 100 Thle. dieser Asche enthalten bis zu 50 Proc. Kali, bis zu 19 Proc. Natron, 15 bis über 30 Proc. Chlorüre der Alkalien (merkwürdiger Weise auch des Rubidiums in nachweisbarer Menge), 6 bis 12 Proc. Phosphorsäure und nur wenige Procente Schwefelsäure und Erden. Die Menge der Alkalien und ihr Verhältniss sind grossen Wechselln unterworfen je nach Beschaffenheit und Behandlung des Bodens. Rüben von mehr erschöpftem Boden pflegen mehr Natron und weniger Kali zu enthalten, als solche von gutem Boden. In dem Saft der Rüben sind die Basen der kohlen-sauren Salze, namentlich der Alkalien, an organische Substanzen gebunden auch ziemlich reichlich als salpetersaure Salze vorhanden. Die organischen Stoffe sind neben dem Zucker: verschiedene Säuren, Pektinkörper, eiweissartige oder Proteinkörper u. s. w. Bei der Verarbeitung auf Zucker werden Kalk, Bittererde, Kieselerde, Phosphorsäure, und der grösste Theil der organischen Stoffe mit der Scheidung des Saftes, dann bei der Saturation und Filtration durch Knochenkohle beseitigt, während die Alkalien, die alkalischen Salze, der geringere Theil der organischen Stoffe, namentlich auch der stickstoffhaltigen mit dem Zucker und nach der Abscheidung des krystallisirbaren Zuckers in der Mutterlauge, der sogenannten „Melasse“, gelöst bleiben. Von 1 Hektoliter Land rechnet man etwa 40000 Kilogr. Rüben, woraus 2400 bis 3400 Kilogr. krystallisirter Zucker und etwa 1200 Kilogr. Melasse erfolgen. Sie ist eine gesättigte Lösung von Zucker, theils in krystallisirbarem, theils in unkrystallisirbarem Zustand, die in Folge der Abscheidung von dem grösseren Antheil des Zuckers durch die Fabrikation an den ihn begleitenden organischen Stoffen sowie an löslichen Salzen bedeutend angereichert erscheint. Während des wiederholten Eindampfens zum Behuf der ersten, zweiten, dritten, oft vierten Krystallisation bilden sich verschiedenartige Umsetzungsproducte der aufeinanderwirkenden Bestandtheile der Zuckerlösung, (aus dem Zucker, braune, humusartige Verbindungen; aus den stickstoffhaltigen Substanzen organische Basen u. s. f.) die sich sämmtlich zuletzt in der Melasse ansammeln. Dazu kommen noch mancherlei von aussen zugeführte Stoffe: beim Verkochen der Säfte zugesetztes Fett, ferner sehr erhebliche Mengen von Salzen in dem bei der Saftgewinnung aus den Rüben zugesetzten Wasser. Die Beschaffenheit der Melasse, so wie sie in den Rübenzuckerfabriken erhalten wird, erklärt sich aus ihrer Entstehung von selbst. Sie ist eine dicke zähflüssige Masse von 40° bis 44° B., tief schmutzig-brauner Farbe, von zugleich süssem, widrigem und auffallend salzigem Geschmack, die auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (durch Freiwerden von flüchtigen fetten Säuren) einen sehr unangenehmen Geruch entwickelt. Die Melasse hinterlässt nach dem Eintrocknen und Verbrennen 10 bis 12 Proc. Asche und enthält nach

Die Melasse.

	Grouven	Brunner	Fricke	Lange	Selwig	Bestand der Melasse.
Wasser	16,6 bis 24,5	15,2	18,0	18,5	16,5	
Zucker	50,1 „ 43,5	49,0	48,0	50,7	53,0	
Sonstige organische Sub- stanzen und Salze. . .	33,3 „ 32,0	35,8	34,0	30,8	30,5	

Neben dem Zucker sind also im Mittel nahe 33 Proc. feste Bestandtheile vorhanden; zieht man davon 8 Proc. Salzbasen der Asche ab, so bleiben etwa 25 Proc. dem Zucker beigemengte organische Substanzen. Dass die Asche der Melasse noch reicher ist an löslichen alkalischen Salzen als der Saft, versteht sich nach der Scheidung des letzteren mit Kalk von selbst.

Bei der Unreinheit der Melasse, die sich ihrer Verwendung auf Zucker oder als Versüssungsmittel wie die aus Zuckerrohr entgegenstellt, fand die von Dubrunfaut angeregte Verarbeitung auf Weingeist raschen Eingang und Verbreitung, so dass sie gegenwärtig in Zusammenhang mit der Rübenzuckerfabrikation einen ausgedehnten Industriezweig bildet. Man verdünnt die Melasse mit Wasser auf 8° bis 11° B. und setzt 0,5 bis 1,5 Proc. Mineralsäuren zu bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction. Nach Wurtz ist Salzsäure der früher üblichen Schwefelsäure vorzuziehen. Jene bildet zwar Chlormetalle, die schwerer abzuscheiden sind, als die schwefelsauren Salze, aber die letzteren werden beim Calciniren leicht in Sulfüre umgewandelt. Die angesäuerte Schlempe wird mit Hefe zur Gährung angestellt. Durch Destillation der ausgegohrenen Flüssigkeit erhält man auf der einen Seite Weingeist, auf der anderen Seite ein Phlegma als Rückstand, die „Schlempe“, den Rohstoff für die Potaschegewinnung. Destillation
der Melasse.

Die Schlempe ist eine dünne Flüssigkeit von etwa 4° B. mit sämtlichen Salzen der Melasse und den stickstofffreien sowie stickstoffhaltigen Bestandtheilen, die nach der Umwandlung des Zuckers in Weingeist übrig bleiben, nebst der zugesetzten und der im Vorlauf der Gährung übrig gebliebenen Hefe. Das Kali ist darin zum überwiegenden Theil als salpetersaures Salz enthalten. Sie wird zunächst aus den Destillirblasen in grosse im Boden versenkte gemauerte Behälter abgelassen und darin zur weiteren Verarbeitung vorrätzig gehalten. Diese Verarbeitung besteht nacheinander in der Entfernung des Wassers durch Abdampfen, in der Verkohlung des Abdampfrückstandes zu „Schlempekohle“, in der Calcination der Schlempekohle zur alkalihaltigen Salzmasse und in der Regel auch noch im Raffiniren dieser Salzmasse. Durch den Einfluss äusserer Umstände, durch Zollverhältnisse, durch die Art der Verwerthung der erhaltenen Salzmasse u. s. w. ist in manchen Gegenden eine Theilung der Arbeit eingetreten, so dass die Spiritusfabriken nur Schlempekohle darstellen und diese als Waare zur weiteren Verwendung in den Handel bringen (so viele norddeutsche Fabriken), während andere die Schlempe vollständig zu fertigen Salzen verarbeiten. Die
Schlempe.

Schlempe-
kohle.

Man versetzt zuerst die rohe Schlempe mit soviel Kreide oder rein-

Die Schlempekohle.

nem Kalkstein als erforderlich um die freie Säure abzustumpfen und bringt sie dann in die Abdampfapparate. Zuweilen sind dies gewöhnliche Kessel, zuweilen flache Pfannen, bald mit freiem Feuer, bald mit Dampf geheizt. Bei der grossen Masse von Wasser, die man zu bewältigen hat, verdienen jedoch die in Norddeutschland üblichen Flammöfen den Vorzug, deren Sohle von den Abdampfpfannen gebildet wird. Diese werden nicht vom Boden aus, sondern von oben, vom Spiegel der Flüssigkeit aus geheizt. Auf diese Weise hat man neben der unmittelbaren Wirkung des Feuers auf die Schlempe einen sehr raschen Luftwechsel über der Oberfläche der Flüssigkeit, also sehr erleichterte Verdunstung, und ist des lästigen Anbrennens der Masse und des Durchbrennens der Gefässe überhoben. Durch ein passendes Verhältniss der Oberfläche des Rostes, also der Feuerung, zur Oberfläche der Pfanne, etwa von 1 zu 40- bis 50fache, erlangt man eine ausgebreitete aber mässige Wirkung der Hitze, wie sie dem Zwecke entspricht. Ein flaches Gewölbe in geringem Abstand von $\frac{1}{2}$ Met. über der Flüssigkeit vollendet die Wirkung. An der einen schmalen Seite befindet sich die Feuerung, zunächst an dieser in der Richtung des Zugs kommt eine kleinere Pfanne, den hinteren Theil des Ofens nimmt die grosse Pfanne ein, an deren äusserstem Ende die Feuergase durch einen Fuchs in den Kamin entweichen, der hoch genug sein muss, um einen kräftigen Zug zu bewirken. In einer hannoverschen Fabrik z. B., welche täglich (in 24 Stunden) 40 Ctr. Melasse zu 5 bis $5\frac{1}{2}$ Ctr. Schlempekohle verarbeitet, hat die Feuerung etwas über $\frac{4}{5}$ Quadratmet.; die Länge der kleinen Pfanne ist $5\frac{1}{4}$, die der grossen $12\frac{1}{2}$ Met., also die Gesamtlänge der beiden Pfannen und mithin die Länge des Arbeitsraums des Ofens $17\frac{3}{4}$ Met.; die Breite desselben und der Pfanne $1\frac{3}{4}$ Met., die Höhe des Kamins 35 Met. Man heizt mit einem Gemenge von 1 Thl. Braunkohle mit 2 Thln. magerer Steinkohle und verbraucht zur Herstellung obiger Menge Schlempekohle täglich 44 Himpten dieses Gemenges.

Die Schlempe wird aus dem Vorrathsbehälter mittelst Pumpen in einem Behälter über dem Ofen, am hinteren Ende nahe beim Kamin gehoben und läuft von da ununterbrochen in dünnem Strahl in die Pfannen. Im ersten Anfang werden beide Pfannen mit frischer Schlempe gefüllt, sobald sie aber in der grossen Pfanne auf einen gewissen Punkt concentrirt ist, empfängt die vordere kleinere Pfanne lediglich solche concentrirte Schlempe aus der hinteren grossen Pfanne, in welcher das verdampfte Wasser fortwährend durch frische zulaufende Schlempe ersetzt wird. So arbeiten sich beide Pfannen einander in die Hand. In der kleinen Pfanne, nächst der Feuerung, welche das Feuer unmittelbar, also auch die stärkste Hitze empfängt, wird die dicke Schlempe zur Trockne gebracht und verkohlt. Nach der Entleerung der Schlempekohle erhält die Calcimirpfanne eine neue Beschickung von dicker Schlempe aus der grossen Pfanne, während man diese wieder mit dünner Schlempe auffüllt u. s. f.

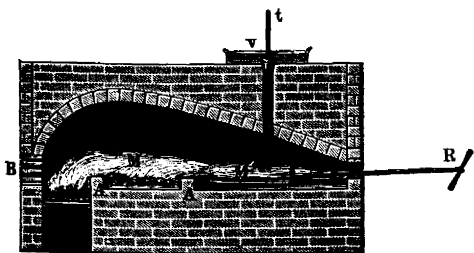
Durch die Einwirkung des Kalis auf die stickstoffhaltigen Substanzen der Schlempe bildet sich etwas Cyankalium. Beim Aufbewahren der Kohle an der Luft entwickelt sich Geruch nach Ammoniak, weil sich das Cyankalium in ameisensaures Kali und Ammoniak zersetzt; wenn man eingedickte Schlempe destillirt, so erhält man kohlenaures Ammoniak mit etwas Schwefelammonium und Cyanammonium (Schwarz).

Die Schlempekohle, welche man als solche z. B. viel an die Salpeterfabriken versendet, pflegt man zum Zweck ihrer weiteren Verwendung auszulaugen. Beim Auslaugen wirkt das Cyankalium der Kohle auf das Eisen der Gefässe ein und bildet etwas Blutlaugensalz (Schwarz). Die Lauge wird entweder ohne weiteres, wie Potaschenlauge aus Holz, eingedampft und zu einer weissen Salzmasse calcinirt, oder durch Raffiniren (wie weiter unten) in Salze von verschiedenem Werthe geschieden.

Wo man nicht auf Schlempekohle, sondern auf unmittelbar verwendbare Producte verarbeitet, wird die Schlempe an Ort und Stelle zu Melassenpotasche calcinirt und diese dann gewöhnlich durch Raffiniren geschieden. Man bringt die rohe dünne Schlempe in Kesseln oder Pfannen, die dann meist mit der vom Calcinirfeuer abziehenden Hitze geheizt werden, auf 40° bis 50° B. und macht dann die so concentrirte Schlempe in ähnlichen Oefen wie der beschriebene fertig, nur dass sie darin nicht bloss verkohlt, sondern auch calcinirt wird. Die concentrirte Schlempe kommt zuerst in einen Behälter *v* auf der Decke des Ofens Fig. 75 und wird von da in die Abdampfpfanne *M'* abgelassen. Unter

Melassen-
potasche.

Fig. 75.



der Einwirkung des
oberschlächtigen
Feuers *A* wird sie bald
dick und zähflüssig und
muss von da an mit
Krücken *R* von der
Thür und den an der
Langseite befindlichen
Arbeitsöffnungen aus
sorgfältig durchgear-
beitet werden, damit sie
sich möglichst wenig
zusammenballt. Nach-

dem sie zur Trockne gebracht, schöpft man sie mit Löffeln über *A'* in die vordere Abtheilung, den Calcinirraum *M*, wo die Masse sich alsbald unter Ausstossung von üblen Gerüchen der organischen Bestandtheile entzündet. Ihre Verbrennung wird wesentlich durch den Gehalt an salpetersauren Salzen (die dabei in kohlenaure sich verwandeln) sowie durch einen Luftstrom befördert, der durch die Oeffnungen *B* in der Brustmauer der Feuerung über dieser in den Ofen strömt. Die verbrennende Kohle wird unter diesen Einflüssen übrigens gerade so und mit denselben Vorsichtsmassregeln calcinirt, d. h. weissgebrannt, wie die

Melassen-
potasche.

Potasche. Zu hohe Temperatur würde bewirken, dass die Masse in Fluss kommt, die Kohle unvollkommen verbrennt und dann einen Theil der schwefelsauren Alkalien in Schwefelmetalle reducirt.

Eine etwas abweichende Behandlung besteht darin, dass man die Masse, wenn sie keine Flammen mehr ausstösst, aus dem Ofen heraus und auf Haufen krückt, wo sie noch 8 bis 10 Tage lang fortglüht und brennt, bis zuletzt eine schwarze, poröse, blasige Masse zurückbleibt, die in ihrem Kohlegehalt zwischen der verkohlten Schlempe und der calcinirten Schlempekohle die Mitte hält. Von der Art ist die von Ducastel analysirte (s. hier unten).

Chemischer
Bestand.

Je nach den Bedingungen, welche auf die Rüben und ihren Saft Einfluss nehmen, ist das Produkt von der Calcination der Schlempekohle, das „salin“, wie es die Franzosen nennen, in seiner Mischung verschieden. Es enthält etwa die Hälfte seines Gewichtes kohlen saure Alkalien, darunter stets bald mehr bald weniger Natron, dann Chlorkalium (Chlor-natrium), etwas Cyankalium und unlösliche Bestandtheile. Die calcinirte Kohle ist leicht, schlackenartig, porös, von schwarzgrauer Farbe. Bei richtig geleiteter Arbeit muss sie frei von Sulfüren sein. Die folgenden Analysen geben näheren Aufschluss über die Zusammensetzung verschiedener calcinirter Schlempekohlen.

	Kuhlmann		Esselens	Ducastel	Lefebvre
Kohlensaures Kali . .	23,6	33,7	28,98	31,68	29,05
„ Natron .	20,4	20,5	19,83	1,76	13,83
Chlorkalium	17,1	17,0	22,54	12,28	18,82
Cyankalium	—	—	1,60	—	—
Schwefelsaures Kali .	7,7	12,0	6,95	1,33	9,16
Unlösliche Theile . .	22,8	10,5	15,31	43,47	17,01
Wasser	8,4	6,3	4,61	10,68	12,13
	100,00	100,0	100,00*)	101,20	100,00

*) Darin noch 0,07 kohlen saures Ammoniak und 0,11 Kieselerde.

	Gohren	Sauerwein
Kali	33,03	34,19
Natron	4,03	13,63
Kalk	2,08	—
Bittererde	0,38	—
Eisenoxyd, Thonerde . .	1,47	—
Kohlensäure	19,96	19,02
Chlor	4,67	5,54
Schwefelsäure	1,23	4,62
Phosphorsäure	Spur	—
Kieselerde	0,65	Spur
Sand	5,96	—
Kohle	9,16	23,00
Wasser	17,70	—
	100,32	100,00

Der Umstand, dass die calcinirte Schlempekohle neben Kali auch **Raffiniren**. Natron und zwar verschiedene Salze von beiden enthält, steht ihrem Werthe sehr im Wege. Schon an einer anderen Stelle (Abthlg. I, S. 49) ist gelehrt worden, wie man aus dieser Beschaffenheit in der Salpeterfabrikation Nutzen zu ziehen gesucht hat. Ein anderer Weg ist die Scheidung der Bestandtheile durch ein methodisches Raffinirverfahren, was ursprünglich Kuhlmann angegeben.

Die rohe calcinirte Masse kommt zuerst zur Zerkleinerung auf eine Mühle von cannelirten Walzen, auf der ein Arbeiter in 12 Arbeitstunden 2000 Kilogr. mahlt, und dann in die Auslaugebottiche. Es sind deren 6 bis 8, von denen jeder 1320 Kilogramm fasst; darin wird die Masse aufgelöst und die unlöslichen Rückstände methodisch ausgewaschen. Diese Rückstände ergaben folgenden Bestand:

	Esselens	Ducastel
Kohlensaure Alkalien . .	1,30	—
Kohlensauren Kalk . . .	57,00	37,14
Kohlensaure Bittererde .	—	4,90
Phosphorsauren Kalk . .	5,70	—
Schwefelsauren „ . . .	—	6,83
Schwefelcalcium	—	16,33
Kieselerde	1,60*)	—
Eisenoxyd	1,30	} 16,90
Thonerde	—	
Sand	0,60	—
Stickstoff	1,50	—
Kohle	31,00	17,82**)
	100,00	99,97

*) Alkalihaltig. — **) Mit Kieselerde.

Raffiniren.

Die Auflösung, die mit einer Dichte von 1,229 oder 27° B. von den Bottichen kommt, läuft in eine grosse mit abgängiger Hitze gefeuerte Pfanne von 21000 Lit. Inhalt, worin sie auf die Dichte 1,261 oder 30° B. verdampft wird. Diese mässige Concentration genügt, um eine grosse Menge des schwerlöslichen schwefelsauren Kalis auszuschcheiden, welches man ausschöpft und abtropfen lässt. Es ist ein Krystallmehl von 80 Proc. schwefelsaurem Kali mit anhängendem kohlensauren Kali und organischer Substanz, welches nach dem Verfahren von Leblanc (vergl. Soda) in kohlensaures Kali verwandelt wird.

Die weitere Verdampfung der nach der Abscheidung des schwefelsauren Kalis bleibenden Lauge von 30° B. geschieht in Kesseln mit Dampf (von 3 Atmosphären Druck) geheizt von 9000 Lit. Gehalt. Während der Verdampfung scheidet sich noch ein Antheil schwefelsaures Kali aus vermengt mit kohlensaurem. Wenn die Lauge auf die Dichte von 1,408 (42° B.) gekommen ist, lässt man sie in Krystallisirgefässe ab und darin auf 30° C., aber nicht weiter, erkalten. Bei dieser Temperatur erfolgt ein Anschuss von cubischen Krystallen. Nach dem Herausnehmen und Abspülen der Krystalle besteht dieser Anschuss aus etwa 90 Proc. Chlorkalium mit kohlensaurem Natron (3 bis 4 alkalimetrische Grade). Fällt die Temperatur unter 30° C., so schießt kohlensaures Natron mit an, was man natürlich sorgfältig vermeidet.

Die gebliebene Lauge wird abermals in grossen Pfannen von 2000 Lit. abgedampft zu einer Dichte von 1,494 bis 1,510 (48 bis 49° B.) je nach der Temperatur der Luft. Sie lässt während dieser Arbeit Krystalle von kohlensaurem Natron fallen, die anfangs reiner, nachher immer unreiner kommen, von 82° bis 40° des Alkalimeters. Man lässt die Lauge klar davon ab in kleine Krystallisirgefässe von 250 Lit., wovon nun das schon beim Salpeter Abthlg. S. 149 erwähnte Doppelsalz von kohlensaurem Natron mit kohlensaurem Kali auskrystallisirt, welches im reinen Zustande $2\text{NaOCO}_2 + \text{KOCO}_2 + 12\text{HO}$ ist.

Die Mutterlauge davon ist schmutziger dunkeler Färbung durch organische Substanzen. Durch Verdampfen zur Trockne und Calciniren der Salzmasse zerstört man die letzteren. Es bleibt ein durch Eisenoxyd gefärbter Rückstand, das „*Rothsalz*“. Es giebt durch Wiederauflösen, nochmaliges Eindampfen und zweite Calcination eine weisse Salzmasse, welche eine gute Potasche liefert. Sie beträgt etwa 21 Proc. der rohen Salzmasse aus der Schlempe und besteht in 100 Thln. aus:

91,5 kohlensaurem Kali, 5,5 kohlensaurem Natron und 3,0 Proc. Chlorkalium und schwefelsaurem Kali.

Neben dieser Potasche sind also noch schwefelsaures Kali, Chlorkalium und kohlensaures Natron erhalten worden. Das erstere ist ohne weiteres zum Verarbeiten auf kohlensaures Kali nach der Methode von Leblanc brauchbar. — Das kohlensaure Natron wäscht man mit einer kaltgesättigten Lösung desselben Salzes; es giebt dann eine 90grädige Soda. — Das Chlorkalium, wenn es reiner ist, wird nur mit Wasser abge-

spült; wenn es mehr kohlensaure Alkalien enthält, muss es aufgelöst und umkrystallisirt werden. Ebenso das chlorkaliumhaltige kohlensaure Natron und das schwefelsaures Kali haltende Chlorkalium. — Das Doppelsalz aus den beiden kohlensauren Alkalien wird mit einer unzureichenden Menge kochenden Wassers behandelt, so dass fast der ganze Betrag des kohlensauren Natrons ungelöst zurückbleibt und das kohlensaure Kali in Lösung geht. Diese Lösung wird geradeso wie die Mutterlauge des Doppelsalzes der beiden kohlensauren Alkalien (s. S. 266 u.) eingedampft und calcinirt. Sie giebt eine sehr hochhaltige Potasche. — Mit dem Chlorkalium scheidet sich auch grösstentheils das Blutlaugensalz ab, wenn solches vorhanden war. Ein Theil bleibt aber in der letzten Mutterlauge, die sich dann, wegen Ausscheidung von Kohle und Eisen aus jenem Salz, nicht gern weiss brennt, sondern nochmals durch Wiederauflösen und Klären gereinigt werden muss (Schwarz).

In Potasche und Soda durch Raffiniren aus ein und derselben Schlempekohle erhalten fand Pesier:

Raffinirte
Potasche;
Bestand.

	Potasche	Soda
	aus Rübenmelassenfluss	
Kohlensaures Kali . . .	76,44	7,41
„ Natron . .	16,33	59,00
Schwefelsaures Kali . . .	1,20	0,90
Chlorkalium	4,16	10,40
Wasser	0,60	21,40
Unlösliches	1,15	0,89
	99,88	100,00

Aus der Natur der Melasse, aus der Bereitung der Schlempekohle und aus den Abweichungen der übrigen Behandlung geht von selbst hervor, dass die in den Handel kommenden potascheartigen Producte aus diesem Stoff sehr abweichender Natur sein müssen. Die nachstehenden Analysen erweisen dies zur Genüge.

Melassen-
potasche;
Analysen.

	Lefebvre				Wid- mann	Ducas- tel	v. Gro- ningen	Keller	Schwarz
	Lens	Dünkir- chen	Albut	Soissons	Franzö- sisch	Waghäusel			Polnisch Weitritz in Schle- sien
Kohlens. Kali . .	23,40	29,90	42,13	50,05	67,20	94,6	94,39	88,73	85
„ Natron . .	25,52	19,66	19,22	16,54	3,80	—	Spur	6,45	10
Schwefels. Kali . .	12,95	9,88	2,55	3,22	2,91	0,3	0,28	2,27	—
Chlorkalium . . .	—	—	—	—	26,09	2,1	2,41	1,01	—
Chlorrybidium . .	0,13	0,15	0,18	0,21	—	—	0,11 ²⁾	0,03 ²⁾	5
Chlorcalcium . . .	15,87	20,59	18,45	16,62	—	—	0,70 ³⁾	0,12 ³⁾	—
Wasser	22,22	19,82	17,47	13,36	—	2,5	1,76	1,39	—
Unlösliche Theile .					—	0,5 ¹⁾	0,18	—	—
	100,09	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	99,83	100,00 ⁴⁾	100

1) Kieselerde. — 2) Jodkalium. — 3) Kieselerde — 4) Mit Spur von Phosphorsäure.

Wie man sieht, ist das Chlorrybidium, welches übrigens zur Zeit ohne technisches Interesse ist, in bestimmbarer Menge vorhanden. In der aus 40000 Kilogramm Rüben von einer Hectare Land gewonnenen Potasche beträgt es $1\frac{3}{4}$ Kilogramm. (Pesier).

Man darf nicht vergessen, dass das Kali aller aus Melasse fabricirter Potasche und Salze aus dem Boden entnommen ist, dass man also gegen das erste wirthschaftliche Gesetz verstösst, wenn man diese ununterbrochen ohne Ersatz ausführt.

Potasche aus dem Schweiss der Wolle.

Der
Schweiss.

Die Schafwolle ist mit einer zähen fetten gelben Schmiere, dem „Schweiss“ (suint), durchdrungen, der nach Chevreul 30 bis 40 Proc., nach Maumené und Rogelet nur etwa 15 Proc. des Vlieses ausmacht. Der Unterschied mag daher kommen, dass der klebrige Schweiss mit einer Menge von Staub und anderen von aussen kommenden Unreinigkeiten behaftet ist („Kothspitzen“). Der Schweiss an sich ist eine Ausscheidung aus der Haut des Thieres, wahrscheinlich der um die Haarwurzel liegenden Drüsen. Bei den Schafen mit grober Wolle beträgt der Schweiss nur sehr wenig und seine Menge nimmt mit der Feinheit der Wolle zu. Die Vliese von edlen Merinoschafen enthalten ihn so reichlich, dass sie davon triefend, wie durch Schmalz gezogen aussehen. Der Wollschweiss besteht aus der Kaliverbindung einer eigenthümlichen stickstoffhaltigen nicht näher untersuchten Säure, aus viel fettiger Materie theils frei, theils

an Erden zu unlöslicher Seife (namentlich Kalkseife) verbunden, nebst etwas kohlensaurem, essigsaurem Kali, Chloralkalimetallen, einer riechenden Substanz u. s. f. Von kaltem Wasser wird der Schweiss leicht aufgenommen, indem sich die Kaliverbindungen lösen und den Rest mit aufschwemmen. Das mit kaltem Aether ausziehbare Fett beträgt bei den Southdown- und Dishley-Racen 6 bis 7 Proc., bei Merinoschafen 12 bis 24 Proc. des ungewaschenen Vlieses. Merkwürdiger Weise ist der Schweiss fast frei von Natron, dessen Salze nach Balard nur etwa 4 Proc. ausmachen. Der Gehalt des Schweisses an reinem Kali beträgt nach Mau-
 mené und Rogelet auf 1000 Thle. Wolle im Mittel 70 bis 90 Gew.-Thle., für ein Vliess von 3 Kilogr. Gewicht etwa 160 Grm; nach Fuchs für das Vliess durchschnittlich 150 Grm., denn ein Vliess liefert nach ihm 300 Grm. Schweiss, worin:

Schwefelsaures Kali . . .	7,5
Kohlensaures Kali . . .	133,5
Chlorkalium	9,0
Organische Stoffe	150,0
	<hr/> 300,0

Sonach wäre der Schweiss der Wolle eine reichliche Quelle von Kali und zwar von sehr reinem Kali, die bis jetzt, da man den Schweiss nach seiner Entfernung nicht weiter benutzt, verloren ging, und um so mehr Beachtung verdient, als die grosse Ausdehnung der Wollindustrie sehr bedeutenden Mengen entspricht. So rechnet man in Frankreich z. B., dass die Fabriken von Rheims 10 Millionen, von Elboeuf 15 Mill., von Fournies 2 Mill., zusammen 27 Mill. Kilogr. Wolle (von $6\frac{3}{4}$ Mill. Schafen) verwaschen, welche bei gehöriger Behandlung 1168000 Kilogr. sehr reine Potasche geben würden. Belgien verarbeitet jährlich etwa 12,5 Mill. Kilogr. Wolle, entsprechend 796600 Kilogr. reinem Kali. Noch weit grössere Zahlen berechnen sich aus der britischen Wollfabrikation, die man wohl sehr übertrieben auf 77 Mill. Vliesse, entsprechend 19 Mill. Kilogr. kohlensaurem Kali im Werth von fast 4 Mill. Thaler angeschlagen hat.

Der Ausgangspunkt der Verarbeitung der Wolle ist die Wäsche, welche die Entfernung des Schweisses bezweckt. Sie wird entweder auf dem lebenden Thier, oder auch mit dem Vliess nach der Schur vorgenommen. Die Potaschefabrikation aus dem Wollschweiss müsste also an die Verarbeitung der Waschwasser anknüpfen und eben darin liegt die einzige aber auch sehr grosse Schwierigkeit, denn die Wollwäsche findet zur Zeit an vielen zerstreuten Punkten und ohne Rücksicht auf den Verbrauch an Wasser statt. Die Aufgabe wäre demnach zunächst: die Wäsche mit dem mindesten Aufwand von Wasser zu besorgen, also möglichst concentrirte Waschwasser zu erzielen, weil der ganze Betrag des verwendeten Wassers verdampft werden muss; dann aber auch die Concentration der Wäschereien um den Mittelpunkt der Verarbeitung, die Sammlung der Waschwasser.

Woll-
schweiss,
Verarbeit-
ung.

Maumené und Rogelet, die sich am eingehendsten mit dieser Aufgabe beschäftigt haben, schlugen vor, die Waschwasser nach einem Tarif zu bezahlen, der sich nach dem Gehalt derselben richtet, so dass das Waschwasser von 1 Tonne Wolle bei der Dichte von 1,030 mit 5,48 Frs., bei der Dichte von 1,250 mit 18,47 Frs. bezahlt wird. Ein solcher Tarif legt es in das Interesse des Wollfabrikanten, die Wäsche mit der geringsten Menge Wasser zu bestreiten, wozu Maumené und Rogelet den geeigneten Weg angaben.

Dieser Weg besteht darin, dass man die Vliesse in Bottiche eingedrückt einem methodischen Auslaugen unterwirft, so dass dieselbe Menge Wasser nach und nach über mehrere Antheile Wolle geht und jeder Antheil Wolle mehrmals, zuletzt mit reinem Wasser ausgezogen wird. — Die Waschwasser werden zur Trockne eingedampft, der Rückstand verkohlt und in Retorten destillirt. Es entwickelt sich ammoniakhaltiges Leuchtgas, welches, nachdem es das Ammoniak in den Reinigern abgegeben, zur Beleuchtung verwendet wird. Der kohlige Rückstand in den Retorten giebt durch Auslaugen eine Lösung von kohlen-saurem-, schwefelsaurem Kali, Chlorkalium mit sehr wenig Natronsalzen, die man in ähnlicher Weise wie bei der Asche aus Melasse scheidet.

Seit der Entdeckung der reichen Lager von Kalisalzen in den preussischen und anhaltischen Salzwerken hat die Potaschegewinnung aus Schweiss nur noch wenig Interesse. Wie bei der Melasse so stammt auch bei dem Wollschweiss das Kali lediglich aus dem Boden und gelten hier die gleichen landwirthschaftlichen Bedenken wie dort.

Potasche etc. aus Feldspath etc.

Der Feld-
spath.

Der Aufschluss, den die Chemie über den Bestand der Mineralien gegeben, liess gerade einige der allerverbreitetsten Arten, welche als Gemengtheil ganzen Formationen und Gebirgsmassen angehören, als eine unermessliche unerschöpfliche Quelle von Kali erkennen. So enthalten die als „Orthoklas“ unterschiedenen Feldspathe 8, häufiger 12 bis 14, zuweilen bis 16 Proc. Kali und gehören zur Zusammensetzung der Granite, Gneise, Trachyte und vieler anderen Felsarten. In der That stammt alles Kali der Pflanzenaschen und des Bodens zuletzt aus dieser Quelle, aus der es allmählich aber ununterbrochen durch die Verwitterung aufgeschlossen und den Zwecken der Vegetation zugänglich gemacht wird. Es lag um so näher, Mineralien wie die Feldspathe zur unmittelbaren Gewinnung von Kaliverbindung heranzuziehen, als dieselben sich rein ausgeschieden in Masse beschaffen lassen; aber die Festigkeit, mit der das Kali gebunden ist, hat dem Bestreben der Auffindung eines gewinnbringenden Weges dazu lange unübersteigliche Hindernisse entgegengesetzt, und als es schliesslich glückte, verlor die Sache alsbald an Bedeutung durch die Entdeckung der Lager von Kalisalzen in den Salzbergwerken. Die Feldspathe sind im wesentlichen Verbindungen aus neutral kieselsau-

rer Thonerde mit neutral kieselsaurem Kali; man hat also zur Abscheidung des Kalis 62 bis 66 Proc. Kieselerde und 17 bis 20 Proc. Thonerde zu bewältigen. Die Lösung der Frage liegt aber zudem nicht bloss in der Abscheidung des Kalis in einer beliebigen löslichen Verbindung, sondern in den technisch werthvollsten Verbindungen, d. h. als Aetzkali oder kohlenaures Kali.

Die Aufschliessung des Feldspathes zu diesem Zweck, auf welchem Gewinnung. Weg es auch sei, kann nur durch den Angriff sehr starker Agentien geschehen. Sie setzt ferner unbedingt voraus, dass das Mineral diesen Agentien im Zustande der feinsten Zertheilung geboten werde. Zu dem Ende genügt es jedoch, den Feldspath, wie man in den Porzellanfabriken zu thun pflegt, glühend in Wasser abzulöschen, wodurch er mürbe wird und sich ohne Schwierigkeit zermahlen lässt.

Schon im Jahre 1830 versuchte Sprengel die Zerlegung des Feldspathes durch Anmachen des Mehls mit concentrirter Schwefelsäure. Die Aeltere Methoden. Masse giebt durch Auslaugen Kalialaun, aber erst nach monatelangem Liegen.

Turner schlug vor, das Mehl mit neutral schwefelsaurem Kali zu schmelzen. Durch Auslaugen erhält man eine Lösung von Kaliwasserglas, welche mit Kalk in unlösliches Kalksilicat und in Aetzkali geschieden werden kann. Der unlösliche Rückstand der Schmelze gab mittelst Schwefelsäure Alaun und Kieselerde.

Nach Kuhlmann ist Chlorcalcium ein gutes Aufschliessungsmittel. Aus dem damit geglühten Mehl zieht das Wasser Chlorkalium aus.

Tilghman glühte den gepulverten Spath mit Kochsalz oder statt dessen mit einem Gemisch von gebranntem Kalk mit Gyps. Durch Auslaugen erhielt er im ersten Fall Chlorkalium, im zweiten Fall schwefelsaures Kali.

E. Meyer stützte sich auf die Beobachtung von Fuchs, welcher Nach Meyer. durch Glühen des Feldspathes mit Aetzkalk und Auslaugen 10 Proc. Aetzkali abschied. Die Abscheidung erfolgt hier erst unter der Mitwirkung des Wassers aber sehr langsam. Nach Meyer lässt sich nun das Kali aus dem mit Kalk aufgeschlossenen Feldspathe unter Druck von 7 bis 8 Atmosph. auch rasch ausziehen. Er fand ferner, dass die Menge des zugesetzten Kalkes von grossem Einfluss ist und eine genügende Aufschliessung erst erfolgt, wenn man nicht weniger als 139 bis 188 Thle. auf 100 Thle. Feldspath nimmt. Sorgfältigste innigste Mischung, dann richtige Temperatur, d. h. eine gute Rothglühhitze, bei der das Material sintert aber nicht schmilzt, sind die weiteren Bedingungen. Die geglühte dann wieder gemahlene Masse wird schliesslich in einem Hochdruckkessel mit Wasser behandelt. Aus einem Feldspath von 13,5 Proc. Kali und 0,4 Proc. Natron gewann Mayer 9 bis 11 Proc. Alkalien. — Der unlösliche Rückstand ist als Cement zu verwerthen.

Man begreift leicht, warum diese Methoden, die mehr oder weniger ungenügende Ausbeute und diese zum Theil als Kaliverbindungen von

geringerem Werthe (Chlorkalium, schwefelsaures Kali) liefern und dabei dem Vorwurf der Kostspieligkeit unterliegen, in der Praxis entweder gar nicht oder doch nur für seltene besondere Fälle Platz greifen konnten.

Nach
Ward.

Eine wesentliche Wendung trat zuerst ein mit der Idee, das Fluor als Aufschliessungsmittel zur Anwendung zu bringen. Sie ist zuerst von Ward in seinem Patent von 1857 niedergelegt*), aber erst durch die gemeinschaftlichen Versuche von ihm und Wynants, unter Mitwirkung von Esselens, 1861 zu einer praktisch brauchbaren Methode durchgearbeitet worden, mittelst welcher es möglich war, dem Feldspath den ganzen Kaligehalt (13,7 Proc.) hinreichend wohlfeil und als Aetzkali oder kohlen-saures Kali zu entziehen.

Das Fluor wird als Flussspath, der reichlich und billig zu haben ist, auch wohl als Fluorcalcium zugesetzt, wie es als Nebenproduct bei der Sodagewinnung aus Kryolith erhalten wird (s. weiter unten). Die Eigenschaft, den Feldspath schon bei mässiger Glühhitze aufzuschliessen, wobei noch wenig Alkali verflüchtigt wird, sowie die vollständige Zersetzbarkeit der Fluorverbindung des Kaliums (und Natriums) durch Kalk auf nassem Weg, geben dem Flussspath einen entscheidenden Vorzug. Eine zu hohe Temperatur beim Glühen hat den doppelten Nachtheil, dass leicht ein Theil des Alkalis wieder in fast unlöslicher Form gebunden wird, während ein anderer Theil Gelegenheit findet, sich zu verflüchtigen. Der letztere Nachtheil wird namentlich dann sehr erhöht, wenn die glühende Masse dem freien Zug der Flammöfen ausgesetzt ist.

Man versetzt nach Ward's Verfahren den (zur Feinheit des käuflichen Portlandcements) gemahlene Feldspath mit dem ebenfalls zerkleinerten Flussspath und mit Kalk, am besten mit einem Gemenge von Kreide und gelöschtem Kalk. Bloss gebrannter Kalk allein giebt kaum Alkali, Kalkhydrat allein weit weniger als das Gemenge mit Kreide. Die letztere gewährt den grossen Vortheil, dass sie durch Entwicklung von Kohlensäure die erweichende Masse locker und porös macht, sie also in eine dem Auslaugen bequeme und förderliche Form bringt. Der Zusatz an Flussspath soll so gegriffen werden, dass auf jedes Aequivalent Kali 1 Aequivalent Fluorcalcium kommt, also auf jeden Gewichtstheil Kali im Feldspath 0,83 Gew.-Theile Flussspath. Die Menge des Kalks soll wenigstens hinreichend sein, dass auf jedes Atom Kieselerde 2 At. Kalk und auf

*) Allerdings ist die Anwendung von Fluor schon früher, aber in einer sehr wenig entsprechenden Ausführung versucht. Man mengte den Feldspath mit Flussspath und Schwefelsäure und setzte das Gemenge der Rothglühhitze aus. Es entstand zuerst unter Zersetzung des Flusspaths durch die Schwefelsäure schwefelsaurer Kalk und Fluorwasserstoffsäure, die mit der Kieselerde als Kieselfluorwasserstoffgas wegging. In zweiter Linie setzte sich der schwefelsaure Kalk mit den freigewordenen Basen des Feldpaths, mit der Thonerde und dem Kali zu Alaun um. Die Nothwendigkeit, sämtliche (d. h. über 60 Proc.) Kieselerde mit Fluor fortzuschaffen, sowie der geringe Werth der erhaltenen Kaliverbindung verurtheilen diesen Weg.

jedes Atom Thonerde 1,5 At. Kalk kommen. Da jedoch ein unzureichender Zusatz von Kalk sehr nachtheilig ist, ein Ueberschuss dagegen in keiner Weise schadet, so ist es rathlich, etwa den neunten Theil mehr zu nehmen. Dies gäbe 163 Thle. Kalk auf 100 Thle. Feldspath. Nach Ward.

Der gleichzeitige Zusatz von Kalkhydrat und kohlen-saurem Kalk giebt Anlass zur Bildung von basisch kohlen-saurem Kalk, wodurch das Gemenge etwas anzieht und leicht in zusammenhängende Ballen geformt werden kann. Diese Ballen werden nahe aber nicht ganz bis auf den Schmelzpunkt des Silbers, d. h. auf die Orangerothglühhitze, mehrere Stunden erhitzt, bis sie eine zusammenhängende poröse Fritte bilden. Diese giebt ihr Alkali durch methodische Auslaugung mit kochendem Wasser leicht und rasch ab; die Lösung enthält Aetzkali, kohlen-saures Kali, aber auch etwas Kiesel- und Thonerde. Durch Behandeln mit Aetzkalk erhält man eine sehr reine, je nach der Art des Feldspathes auch natron-haltige Lösung von Kalihydrat.

Der Rückstand vom Auslaugen, der aus löslicher Kieselerde, unlöslicher Kieselerde, Thonerde nebst Kalk, Bittererde etc. besteht, giebt in geeigneter Weise gebrannt und gemahlen einen hydraulischen Mörtel in der Art des römischen Cementes als verwerthbares Nebenproduct.

Das Ward'sche Verfahren liefert im Grossen nach A. W. Hofmann wenn auch nicht den vollen Betrag, doch sieben Achtel vom Kaligehalt des Feldspathes. Der innere chemische Zusammenhang des Processes ist übrigens noch wenig ins Klare gebracht und erfordert eingehendere Untersuchung.

Schon an einer früheren Stelle (Abthl. I, S. 38) ist angeführt, dass das Seewasser unter anderem Chlorkalium enthält*) (in 10000 Thln. Wasser des Mittelmeers z. B. 5 bis 11 Gew.-Thle.) sowie dass beim Verdunsten des Meerwassers in den Meersalinen eine Mutterlauge bleibt, welche schwefelsaure Bittererde, Chlormagnesium, Chlornatrium, Bromnatrium und Chlorkalium enthält. Sie wird auf schwefelsaures Natron, auf Chlorkalium und auf Brom verarbeitet. Aus Seewasser.

In den Salinen der Camargue (Frankreich) geschieht dies gegenwärtig nach der Methode von Merle durch künstliche Kälte. Sie beginnt mit Concentration der Mutterlauge von 28° B. in flachen Becken, wie bei dem Seewasser. Es scheiden sich aus bis zu der Dichte Nach Merle.

von 32° B. gewöhnliches Meersalinensalz unreinerer Art;

zwischen 32° bis 35° B. das sogenannte „*sel mixte*“, gemischtes Salz d. h. ein Gemenge von etwa gleichen Theilen Kochsalz und Bittersalz;

zwischen 35° bis 37° B. das sogenannte „*sel d'été*“, Sommersalz eine Krystallisation, die noch Kochsalz und Bittersalz enthält, aber hauptsächlich auch alle Kalisalze, theils als schwefelsaures Doppelsalz mit der Bittererde (KO , MgO , 2SO_3 , 6HO), theils als Carnallit (ClMg , ClK , 12HO).

*) Nach Rohart erzeugt Frankreich jährlich 700000 Tonnen Seesalz, welche 13 Proe. Kali- und Magnesiasalze mit fast 14 Mill. Kilogr. Kali liefern.

Aus See-
wasser.

Das gemischte Salz wird wieder gelöst und in der Carré'schen Frostmaschine behandelt. Bei dem niederen Temperaturgrad, dem es darin ausgesetzt wird, setzt sich die schwefelsaure Bittererde mit dem Chlornatrium um, indem sich schwefelsaures Natron und Chlormagnesium bildet. Die Lösung wird auf ersteres weiter verarbeitet.

Das Sommersalz wird in kochendem Wasser gelöst; es setzt beim Erkalten die Hälfte seines Kalis als Kainit (Chlorkalium) ab; aus der Mutterlauge erhält man durch Abkühlung auf der Frostmaschine wiederum schwefelsaures Natron. Nach dessen Abscheidung mit Zusatz von Chlormagnesium abgedampft, giebt sie den Rest des Kalis als Carnallit. Auch dieser wird durch Lösen in kaltem Wasser in seine beiden Bestandtheile zerlegt.

Durch dieses Verfahren erhält man von dem in der Mutterlauge enthaltenen Kali 55 Proc. als schwefelsaures Magnesiadoppelsalz und 45 Proc. als Chlorkalium.

Aus See-
tang.

Die werthvollen Salze, welche durch den Betrieb der Meersalinen in der Mutterlauge concentrirt und gewonnen werden, sind zugleich die wesentliche Nahrung der im Seewasser vorkommenden Gewächse, der Tangarten. Durch Verbrennen der Tangarten, wie dies an der englischen und französischen Küste in grosser Ausdehnung betrieben wird, erhält man daher eine Asche, Kelp und Varec genannt, welche ähnlich wie die Mutterlauge des Seewassers zusammengesetzt ist und in ihren löslichen Theil viel schwefelsaures Kali, viel Chlorkalium neben Chlornatrium, Jod- und Bromverbindungen enthält. Sie wird auf Jod und Brom verarbeitet, wobei sie durch methodische Krystallisation zugleich Chlorkalium und schwefelsaures Kali für den Handel liefert.

Kalisalze aus dem Abraumsalz von Stassfurt.

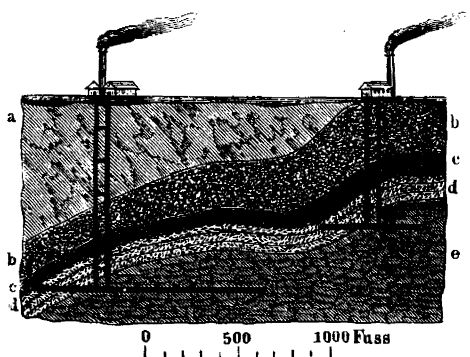
Schon beim Steinsalz (S. 35) ist des bei Stassfurt erbohrten Salzlagers gedacht worden, sowie des für diesen Fundort so bedeutenden Abraumsalzes. Es bildet die oberste Lage *dd* des Salzstockes unmittelbar unter dem Hangenden *c*, einer Mergelschicht, worauf nach unten das noch nicht durchsunkene mit vielen Anhydritschnüren durchsetzte Steinsalz *e* folgt (Fig. 76).

Während das eigentliche Lager *e* aus fast reinem Steinsalz besteht, ist das darauf liegende Abraumsalz aus denselben Salzen zusammengesetzt, wie sie sich in der Mutterlauge des Meeres finden. Es lassen sich in dieser Lage drei, wenn auch nicht scharf getrennte, Abtheilungen unterscheiden, und zwar von oben nach unten: die Carnallitregion, die Kieseritregion und die Polyhalitregion.

Die Carnallitregion ist ein Gemenge von Steinsalz mit mehreren anderen salzartigen Mineralien, nämlich vor allen dem Carnallit ($\text{ClK} + 2\text{ClMg} + 12\text{H}_2\text{O}$), dann dem Tachhydrit, eine sehr zerfliessliche Verbindung der Formel $\text{ClCa}, 2\text{ClMg} + 12\text{H}_2\text{O}$, ferner dem Kieserit

($\text{MgO}, \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$), wozu noch in einzelnen zerstreuten Knollen von Borsäure, einer Verbindung von Chlormagnesium mit borsaurer Magnesia, und als mineralogische Seltenheit der Sylvin (ClK) hinzukommen.

Fig. 76.



Die Kieseritregion besteht aus zoll- bis fuststarken Bänken von Kieserit mit Steinsalz wechsellagernd oder damit verwachsen.

In der Polyhalitregion hören die leichtlöslichen Salze, die nach unten stets abnehmen, auf. Sie ist mit Schnüren von Polyhalit ($2\text{SO}_3\text{CaO} + \text{SO}_3\text{MgO} + \text{SO}_3\text{KO} + 2\text{H}_2\text{O}$) durchzogenes Steinsalz.

Man schätzt nach F. Bischof den Bestand dieser Abtheilungen dem Gewichte nach auf:

Region des:	Steinsalz	Anhydrit	Polyhalit	Kieserit	Carnallit	Chlormagnesiumhydrat
Carnallits .	25 Proc.	—	—	16 Proc.	55 Proc.	4
Kieserits .	65 „	2 Proc.	—	17 „	13 „	3
Polyhalits .	91 „	0,7 „	6,6	1,5 „	—	—

Peters berechnet den Bestand der gesammten Schicht des Abraumsalzes von 50 Meter wahrer Mächtigkeit an den einzelnen Salzen nach Gewichtsprocenten auf:

Chlor-natrium	Chlor-kalium	Chlor-magnesium	Schwefel-saure Bittererde	Schwefel-saurer Kalk	Unlösliches	Wasser
32,8	19,2	17,1	15,1	2,0	2,7	11,1

Abraumsalz. so dass man auf einen Betrag von Kalisalzen rechnen könne, welcher 12 bis 13 Proc. trockenem wasserfreiem Kali entspricht.

Auf die Polyhalitregion folgt das eigentliche Steinsalz mit dem Anhydrit.

Der Betrag der genannten Salzminerale vertheilt sich auf die bis jetzt durchsunkene söhlige Mächtigkeit von 376,8 Meter etwa wie folgt:

	Steinsalz	Anhydrit	Polyhalit	Kieserit	Carnallit	Chlormagnesium- hydrat
Meter:	310,5	11,3	4,1	16,0	30,8	4,1

oder dem Gewichte der einzelnen Salzbestandtheile nach aus:

	Chlorna- trium	Schwefels. Kalk	Schwefels. Bittererde	Schwefels. Kali	Chlormag- nesium	Chlor- kalium
Procent:	85,8	4,9	4,7	0,4	2,5	1,7

Wenn das Abraumsalz sich auch aus wenigstens drei verschiedenen Schichten bestehend erwiesen hat, so sind diese doch in keiner Weise scharf geschieden. Auch sind die einzelnen Lagen des Abraumsalzes in ihrem Bestande an sich sehr gemischt und wechselnd. Bei der Förderung kann man sich daher auf kein Aushalten der einzelnen Lagen oder Gemengtheile einlassen. Höchstens lassen sich einzelne Parthien Steinsalz, Boracitbrocken u. dergl. ausklauben. Demnach ist das geförderte Abraumsalz ein Gemenge, worin vom Steinsalz abgesehen der Carnallit und mit diesem das Chlorkalium vorherrscht neben verhältnissmässig geringen Mengen schwefelsaurem Kali.

Anfangs hat man dem Abraumsalz so wenig Werth beigemessen, dass man es in die in der Nähe der Grube vorüberfliessende Bode gestürzt hat. Erst im Jahre 1861 begann man sie auszubeuten, wobei sich besonders Grüneberg und Andere Verdienst erwarben. Seitdem sind etwa zwanzig Fabriken um Stassfurt entstanden, die sich bis jetzt fast ganz auf die Erzeugung von Chlorkalium beschränkt haben. Aber auch darin ist eine eigentlich befriedigende Methode bis jetzt noch nicht gefunden.

Grüneberg suchte die Abraumsalze, wie sie der Grubenbetrieb lieferte, auf eine sinnreiche Weise durch nasse Aufbereitung in Bezug auf ihren Gehalt an Carnallit anzureichern und benutzte dazu den Unterschied im specifischen Gewicht des Carnallits gegen das der ihn begleitenden Salze. In der That ist das specifische Gewicht bei dem

Carnallit . . .	1,618	Kieserit . . .	2,517
Tachhydrit. . .	1,671	Polyhalit . . .	2,720
Sylvin	2,025	Boracit	2,910
Steinsalz, derb .	2,16	Anhydrit	2,968

Sowie das Abraumsalz zur Verarbeitung angeliefert wird, besteht es aus 50 bis 55 Proc. Carnallit, 25 bis 30 Proc. Steinsalz, 10 bis 15 Proc. Kieserit, der Rest aus Anhydrit, den übrigen Salzmineralien, Thonschlamm etc.

Die Aufbereitungsmaschine ist nach denselben Grundsätzen gebaut und gehandhabt wie die bei der Aufbereitung der Steinkohle (Abthlg. I, S. 264) beschriebenen, nur dass man bei der Aufbereitung eines so löslichen Materials wie das Abraumsalz nicht Wasser, sondern eine concentrirte Kochsalzlösung anwendet. Das im Wesentlichen aus Carnallit und Steinsalz bestehende, zu einem möglichst gleichen groben Korn vorgebrochene Material befindet sich in einem Kasten mit durchbrochenem Boden, durch welchen eine Pumpe die Lösung stossweise von unten nach oben eintreibt. Der Carnallit sammelt sich so als eine ziemlich scharf getrennte Schicht an der Oberfläche, wo man ihn mit Schaufeln abhebt. Die Ergebnisse waren befriedigend, ohne jedoch den Erwartungen ganz zu entsprechen, und man ging damit um, die Aufbereitung wieder fallen zu lassen. Die meisten Anstalten verarbeiten die Abraumsalze so, wie sie angeliefert worden, nur im zerkleinerten Zustande.

Das Verfahren zur Gewinnung von Chlorkalium aus Abraumsalz nach Grüneberg beruht auf der Thatsache, dass die Löslichkeit des Chlorkaliums in der Siedhitze merklich grösser ist, als in der Kälte, nicht so die Löslichkeit des Chlornatriums; ferner darauf, dass eine heissgesättigte Lösung von Chlormagnesium beim Erkalten alles mit aufgelöste Chlorkalium als Doppelsalz von der Zusammensetzung des Carnallit ausscheidet, so dass in der Mutterlauge nur Spuren von Chlorkalium gelöst bleiben.

Grüneberg's
Verfahren.

Durch Behandlung des zerkleinerten Abraumsalzes mit Dampf und einer beschränkten Menge Wasser in Kesseln mit eingelegtem Siebboden erhält man, indem der grössere Theil des Steinsalzes und Kieserits zurückbleibt, eine Lauge von 32,5° B., welche einen Theil der schwefelsauren Magnesia und des Chlornatriums nebst allem Chlormagnesium und Chlorkalium gelöst enthält. Durch Abkühlung setzt diese Lauge chlornatriumbaltige Krystalle des letzteren ab. Die wieder auf 32,5° B. eingedampfte Lauge giebt einen zweiten Anschuss von Chlorkalium.

Sie wird abermals verdampft — wobei sich schwefelsaure Bittererde und das Doppelsalz derselben mit schwefelsaurem Kali abscheiden — und auf 35° B. gebracht. Beim Erkalten schießt das dem Carnallit entsprechende Salz in reichlicher Krystallisation an und bleibt eine fast chlorkaliumfreie nicht weiter benutzte Mutterlauge, aus der sich Brom gewinnen liesse.

Es sind also zwei Anschüsse von Chlorkalium erhalten, einer mit 30 oder 40 Proc. Chlornatrium und ein Anschuss von künstlichem Carnallit. Das unreine Chlorkalium wird „gedeckt“, d. h. mit Chlorkaliumlösung oder auch blossem Wasser gewaschen. Der Carnallit giebt durch Lösen und Krystallisiren abermals Chlorkalium.

Nach einem anderen in der Form abweichenden Verfahren löst man das Abraumsalz in grossen eisernen Cylindern mit mechanischen Rührern und gespanntem Dampf, zu welchem Zweck das Salz ziemlich fein gemahlen sein muss. Man erhält concentrirte Laugen, aber es löst sich auch mehr Kieserit und Steinsalz mit auf.

Andere Methoden.

Gehalt.

Der bei weitem grösste Theil des Chlorkaliums wird zur Verarbeitung mit dem Chilesalpeter auf gewöhnlichen Salpeter gebraucht. Da nun 1 Ctr. Chilesalpeter 80 Pfd. Chlorkalium erfordert, so ist es üblich, das Chlorkalium für den Handel zu 80 bis 85 Proc. herzustellen. In 100 Thln. eines solchen Productes fanden:

	Chlor- kalium	Chlor- natrium	Chlormag- nesium	Schwefels. Kali	Schwefels. Kalk	Wasser	Rest
Hörnecke	80,10	5,00	4,42	3,54	0,06	6,92	—
Frank. . .	86,14	10,94	—	—	—	4,29	0,71

Der anfängliche Preis von 6 bis 7 Thlr. ist durch Concurrenz und Ueberproduction auf 4 Thlr., dann bis auf $2\frac{1}{2}$ und $2\frac{1}{4}$ Thlr. herabgegangen.

Schwefel-
saurer und
kohlen-
saurer Kali.

Die Fabrikation von schwefelsaurem Kali und Potasche aus dem Chlorkalium ist bis jetzt für Stassfurt zu keiner besonderen Bedeutung gelangt. Die Umsetzung des Chlorkaliums durch freie Schwefelsäure in schwefelsaures Kali und die Umwandlung des letzteren in kohlensaures, nach dem Verfahren von Leblanc mit Kohle und Kalk, eignet sich wenig für die Gegend der Stassfurter Gruben der ungünstigen Frachtverhältnisse wegen. Die Frage wäre für diese Oertlichkeit offenbar mehr die, die Schwefelsäure der in dem Abraumsalz enthaltenen Sulfate zur Umsetzung des Chlorkaliums heranzuziehen. In der That betreibt die Firma „Vorster und Grüneberg“ ein zur Zeit noch geheim gehaltenes Verfahren, wonach sie jährlich 15000 Ctr. schwefelsaures Kali aus Kieserit und Chlorkalium darstellt*). — Die Umsetzung von Chlorkalium mit schwefelsaurem Natron hat sich als ungeeignet erwiesen, theils weil das entstehende Chlornatrium zu schwierig abzuscheiden ist, theils weil schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron allzusehr geneigt sind ein immer wieder anschliessendes Doppelsalz zu bilden. Aus beiden Veranlassungen wollte es nicht gelingen ein Product zu erzielen mit mehr als 78 Proc. schwefelsaurem Kali.

Anwendung
zu Dünger.

Eine sehr fruchtbare Richtung in der Verwerthung der Abraumsalze, die von grosser Bedeutung in weitem Kreise zu werden verspricht, ist ihre Anwendung als kalihaltiger Dünger. In dem Zustand, in welchem das Abraumsalz gefördert wird, ist es für die Anwendung in der Landwirthschaft trotz seines Kaligehaltes geradezu unbrauchbar und zwar wegen des nachtheiligen Einflusses, den das Chlormagnesium auf die Vegetation äussert. Seit aber die Fabriken bei Stassfurt ein Salzmenge in den Handel bringen, welches sie als Nebenproduct bei der Fabrikation des Chlorkaliums gewinnen — es enthält ausser schwefelsaurem Kali nur schwefelsaures Natron, schwefelsauren Kalk und Chlor-

*) Damit ist das Patent von G. Clemm auf Darstellung von schwefelsauren und kohlensauren Alkalien aus Abraumsalz nicht zu verwechseln. Es bestand in der Zersetzung von Kieserit durch Glühen unter Zuleitung von Wasserstoff, sowie in der Umsetzung des Kieserit mit Chlorkalium bei 10 Atmosphären Dampfdruck; es scheint sich nicht bewährt zu haben.

natrium — seitdem ist diese wichtige Anwendung mit günstigstem Erfolg eröffnet. Anfangs verkaufte man dieses Düngesalz mit 15 bis 20 Proc. schwefelsaurem, d. i. mit 10 bis 11 Proc. reinem Kali; später fand man es zweckmässiger, namentlich des Transportes wegen, den Gehalt an reinem Kali auf 25 Proc. zu steigern.

Im Jahre 1864 war bei Stassfurt der Betrag des fabrikmässig gewonnenen Chlorkaliums noch 306000 Ctr., im Jahre 1865 nur noch 160000 Ctr., wobei aber über 100000 Ctr. kalihaltiges Düngesalz abgesetzt wurden.

Kohlensaures- und Aetz-Kali aus Chlorkalium.

Bei der ausgedehnten Erfahrung und den durchaus günstigen Resultaten mit Leblanc's Process der Umwandlung des schwefelsauren Natrons mit Kohle und Kalk in kohlensaures Natron lag es nahe, diesen Process auf die Verarbeitung des schwefelsauren Kalis zu Potasche zu übertragen, worauf schon oben hingedeutet worden. Die anfängliche Annahme, dass das Verfahren von Leblanc für beide Alkalien mit gleichem Erfolg ausführbar sei, hat sich indessen nicht im ganzen Umfange bestätigt, so dass man an vielen Orten wieder davon zurückgekommen ist. Ein Uebelstand war das Auftreten einer verhältnissmässig grossen Menge von Cyanverbindungen, namentlich Cyankalium und cyansaurem Kali; ein anderer Uebelstand, dass die eingedampfte Potaschenlauge sich nicht ohne weiteres weissbrennt, sondern anfangs ein unansehnliches Product liefert, welches erst nach wiederholtem Auflösen und Wiedereindampfen eine entsprechende Beschaffenheit annimmt. Es eignet sich daher das Leblanc'sche Verfahren eher für gereinigte Potasche als für Potasche (Lunge). Immerhin wurde in der chemischen Fabrik zu Dieuze in Frankreich (im Jahre 1865) eine bedeutende Menge von schwefelsaurem Kali mittelst des Verfahrens von Leblanc mit günstigem Ergebniss zu Potasche verarbeitet (E. Kopp).

Nach Leblanc's Methoden.

Zur unmittelbaren Umwandlung des Chlorkaliums in kohlensaures oder kaustisches Kali, ohne die Zwischenstufe des Sulfats, sind ebenfalls verschiedene Wege vorgeschlagen worden, unter denen bis jetzt jedoch keiner praktisch eingeführt ist. Einige zersetzen das Chlorkalium unter Mitwirkung von Wasserdämpfen in der Glühhitze durch Kieselerde (Tilghman); Andere ebenso durch Thonerde (Gossage, Jacquemart, Deville, Le Chatellier); es entstehen Kali-Silicat oder- Aluminat, welche schliesslich durch Kohlensäure zerlegt und in kohlensaures Kali verwandelt werden. Noch Andere setzen zu einer Lösung von Chlorkalium doppeltkohlensaures Ammoniak, so dass das Kali sich zu einem beträchtlichen Theil als schwerlösliches doppeltkohlensaures Kali abscheidet. Endlich ist die Anwendung von Kieselflussssäure vorgeschlagen; man erhält Kieselfluorkalium, welches mit Kalk in Aetzkali umzusetzen ist.

Aus Chlorkalium unmittelbar.

Gereinigte Potasche.

Die Potasche, so wie sie in den Handel kommt, ist ein Gemenge von Kalisalzen, von viel kohlensaurem, aber auch nicht wenig schwefelsaurem Kali und Chlorkalium. Dies muss als ein Uebelstand betrachtet werden, denn der Gebrauchswerth der einzelnen Kalisalze ist ungemein verschieden und es giebt kaum einen einzigen Fall der Anwendung, wo jedes einzelne Kalisalz zur Mitwirkung mit seinem vollen Werth beiträte. Für den Alaunsieder ist das schwefelsaure Kali am besten verwendbar, für den Seifensieder ist es eine werthlose, für den Glasfabrikanten eine geringwerthige Beigabe. Der Werth der Kalisalze der Potasche einzeln genommen ist daher grösser, als im Gemenge. Es wäre somit viel richtiger, nicht Potasche im gewöhnlichen Sinn zu machen, sondern die Lauge auf kohlensaures Kali, auf schwefelsaures Kali u. s. f. jedes für sich zu verarbeiten. Ganz besonders gilt dies für die aus Asche bereitete Potasche.

aus Weinstein.
im Kleinen.

Ganz reines kohlensaures Kali wird am besten durch Verkohlen von Weinstein und Auslaugen dargestellt, wobei es jedoch nicht überflüssig ist, die fast stets vorhandenen geringen Antheile Kieselerde in vorhin beschriebener Weise mit kohlensaurem Ammoniak zu entfernen.

Für viele Anwendung ist eine Scheidung der käuflichen Potasche in ihre Hauptbestandtheile unerlässlich; dabei handelt es sich vorzugsweise um möglichst reines kohlensaures Kali, sogenannte „gereinigte Potasche“, auch unter dem Namen „sal tartari“ bekannt. Man übergiesst die käufliche Potasche mit soviel kaltem Wasser, als eben hinreicht, um das kohlensaure Kali aufzunehmen, beiläufig das gleiche Gewicht, und rührt öfters um. Nach einiger Zeit ist das kohlensaure Kali in Lösung gegangen, während das schwefelsaure Kali als ein weisser Bodensatz zurückbleibt. Zieht man die klare Flüssigkeit ab und verdampft sie zur Trockne, so erhält man die gereinigte Potasche. Sie enthält neben kohlensaurem Natron, wenn solches vorhanden war, etwas Chlorkalium, Spuren von schwefelsaurem und nachweisbare Mengen von kieselsaurem Kali. Durch Befeuchten der trocknen Salzmasse mit concentrirtem kohlensaurem Ammoniak und abermaliges Eintrocknen setzt sich das kieselsaure in kohlensaures Kali um, Ammoniak verflüchtigt sich und Kieselerde wird abgeschieden, die beim Wiederauflösen durch Filtration abgesondert werden kann.

Fabrikmässige Erzeugung.

In England ist die gereinigte Potasche und zwar im Interesse der Flintglasfabrikation Gegenstand fabrikmässigen Betriebes. In einer Fabrik, welche wöchentlich 400 bis 600 Ctr. davon macht, ist das Rohmaterial amerikanische Perlasche (S. 255). Der Zweck ist nicht Abscheidung des schwefelsauren Kalis, sondern Umsetzung in kohlensaures Kali. Zu dem Ende schmilzt man die Perlasche zunächst mit Zusatz von Sägespänen; dabei wird das vorhandene Schwefelkalium und das Aetzkali

in kohlen-saures Kali verwandelt. Die Schmelze wird mit Wasser aufgelöst, geklärt und im Flammofen zur Trockne gebracht. Das erhaltene grauschwarze Salz der gleichen Behandlung unterworfen, liefert ein weisses Salz. Auch dieses wird wieder mit Wasser aufgenommen, die Lauge aber vorerst nur bis zu dem Punkt concentrirt, wo das schwefelsaure Kali auskrystallisirt. Nach der Abscheidung des letzteren und weiteren Concentration erstarrt sie zu einer Krystallmasse von würfelartigen Körnern aus kohlen-saurem Kali. Dies ist nun das Salz für die Glasfabriken; es enthält nach dem Trocknen noch 16 bis 18 Proc. Wasser (zwischen 1 und 2 Atomen). Ohne dies wiederholte umständliche und kostspielige Auflösen und Eindampfen wollte es nicht gelingen, hinreichend reine Producte zu erzielen, wie sie die Glasfabrikanten bedürfen, die sie aber auch mit 12 Thlr. den Centner bezahlen (Lunge).

Aetzkali.

Fabrikmässig wird das Aetzkali nur dargestellt zum Zweck der Salpeterfabrikation, wo man die Lauge mit Ersparniss der Concentrationskosten sogleich zur Umsetzung von Chilesalpeter gebraucht. So geschieht es unter anderen in englischen Fabriken. Fabrikmässige Gewinnung.

Man zersetzt Chlorkalium mit Schwefelsäure, ganz wie dies in den Sodafabriken mit dem Kochsalz geschieht. Das gewonnene schwefelsaure Kali sowie das, was aus den Kelpfabriken zu erhalten ist, unterwirft man mit Kalk und Kohle versetzt dem Leblanc'schen Verfahren im Flammofen, wobei eine rohe kohlen-saures Kali enthaltende Schmelze entsteht. Durch methodische Auslaugung zieht man dieses Salz aus, verdünnt die Lösung soweit, dass die darzustellende Aetzlauge eine Dichte von 1,070 bis 1,075 annimmt und setzt kaustischen Kalk zu. Die entstandene Aetzlauge wird eingedampft auf die Dichte von 1,50, wobei sich fremde Salze abscheiden, die man auskrückt. Die so gereinigte Lauge dient dann zur Umsetzung des Chilisalpeters.

Das reine Aetzkali, wie es in chemischen Laboratorien gebraucht wird, macht man aus Weinstein, bez. dem gereinigten kohlen-sauren Kali daraus, indem man die Lauge vom Ausziehen des verkohlten Weinstein mit Kalk ätzend macht, zur Trockne verdampft, mit Weingeist wieder löst, der die fremden Salze hinterlässt, abermals zur Trockne bringt und schmilzt. Andere verpuffen Weinstein mit Salpeter. — Im verkohlten Weinstein ist etwas Cyankalium, in der Lauge daraus cyansaures Kali enthalten; durch Besprengen der heissen Salzmasse mit Wasser zerfällt es in kohlen-saures Kali und in Ammoniak (Wiecke).

Salpeter mit Wasserstoff reducirt zersetzt sich in Aetzkali während die Salpetersäure in Ammoniak umgesetzt wird. Dieses Verfahren ist kostspielig, weil 5 At. H auf 1 At. KO erforderlich sind. — Glüht man Salpeter mit Eisen (Eisenabfällen), so erhält man Aetzkali und Eisenoxyd,

aber es geht viel Silicium, Phosphor etc. aus dem Metall über. Nach Wöhler erhält man sehr reines Aetzkali, wenn man Salpeter mit 2 bis 3 Thln. dünnem Kupferblech schichtet und eine halbe Stunde rothglüht. Nach dem Auslaugen bleibt das Kupfer als Oxydul und kann noch einmal gebraucht werden mit Zusatz von metallischem Kupfer.

Prüfung der Potasche.

Der Werth der Potasche ist von dem chemischen Bestande abhängig, aber auch je nach der Anwendung verschieden, zu der sie bestimmt ist. Es kann Fälle geben, wo ihr gesammter Gehalt an Alkali in Anspruch genommen wird, ohne Unterschied der Art, wie er gebunden ist, wo sie also mit sämmtlichen Alkalisalzen ihres Bestandes zur Wirkung kommt. Am gewöhnlichsten, wie in der Seifensiederei, ist die Anwendung nur auf diejenigen Alkalisalze begründet, denen die Potasche ihre alkalische Beschaffenheit verdankt, auf kohlensaure und ätzende Alkalien. Wenn ferner für gewisse Zwecke ausschliesslich der Gehalt an Kali wirksam ist, wie beim Krystallglasschmelzen, so ist für andere Zwecke auch der Gehalt an Natron verwerthbar. Nach Massgabe der Bestimmung der Potasche besteht ihr Werth nur in dem Betrag des kohlensauren und ätzenden Kalis und die übrigen Salze sind werthlos; oder es tritt zu dem Werthe jener noch der des Natrons, des Chlorkaliums und des schwefelsauren Kalis hinzu.

Alkalimetrisch.

Am wichtigsten und am häufigsten verlangt ist die Bestimmung der Alkalinität der Potasche, d. h. des Betrags an kohlensauren und ätzenden Alkalien, oder was auf dasselbe herauskommt der Betrag derjenigen Alkalisalze, welche durch eine Mineralsäure neutralisirbar sind. Diese Bestimmung wird durch Massanalyse mittelst des sogenannten „*Alkalimeters*“ ausgeführt, man nennt daher auch jenen Betrag den alkalimetrischen Werth. Die beste und allgemein vorgezogene Methode, die von Gay-Lussac angegebene, besteht in der Ermittlung derjenigen Menge verdünnter Schwefelsäure von bekanntem Gehalt (Probesäure), welche man der Potaschelösung hinzufügen muss, um ihre Reaction auf Lackmuspunctur eben aufzuheben. Nun ist aber im Voraus festgestellt, wie viel reines kohlensaures Natron jeder Masstheil der Probesäure sättigt. Der Verbrauch an Probesäure bei der alkalimetrischen Prüfung einer Potasche giebt also ein Mass für den Betrag an reinem kohlensauren Natron, welchem die Potasche in ihrem Wirkungswerth gleichkommt. Die Alkalimetrie nach Gay-Lussac läuft also auf eine Vergleichung der Potasche mit reinem kohlensauren Natron hinaus, gemessen durch die Menge der zur Sättigung erforderlichen Säure; sie fasst den Werth an alkalischen Salzen in einem einzigen Ausdruck zusammen.

Die Angaben des Alkalimeters sind aus diesem Grunde zu gross, wenn die Potasche Natron enthält und die Anwendung derselben aus-

schliesslich auf das Kali gerichtet ist. Zur Feststellung des letzteren ist es alsdann erforderlich, den Gehalt an Natron zu bestimmen und von dem alkalimetrischen Werth abzuziehen, oder den Gehalt an Kali für sich zu ermitteln.

Nach Mohr kann letzteres mittelst Weinsäure geschehen. Man sättigt die Lösung einer gewogenen Probe von Potasche mit Weinsäure, setzt noch einmal soviel Weinsäure zu als zur Sättigung erforderlich war, und bringt zur Trockne. Die Alkalien sind nun in der Probe als doppelt weinsaure Salze vorhanden. Eine gesättigte Lösung von Weinstein nimmt daraus nur das Natronsalz auf, so dass nach dem Auswaschen der eingetrockneten weinsauren Salze nur doppelt weinsaures Kali auf dem Filter bleibt. Den Betrag dieses Rückstandes bestimmt man am besten acidimetrisch, weil sich das doppelt weinsaure Kali wie eine Säure verhält. Durch Rechnung findet man dann daraus die entsprechende Menge kohlen-saures Kali. Von der zum Waschen gebrauchten Lösung von doppelt weinsaurem Kali bleibt natürlich ein Antheil im Filter aufgesaugt zurück; bei der Schwerlöslichkeit dieses Salzes ist aber der daraus entspringende Fehler von geringem Einfluss. — Anstatt acidimetrisch kann das nach dem Waschen erhaltene weinsaure Kali auch direct durch Wägung bestimmt werden. Man bedarf dazu das Gewicht des Salzes im nassen Zustand nach dem Auswaschen und im trocknen Zustande. Der Unterschied beider Wägungen, d. h. der Gewichtsverlust beim Trocknen, ist das Wasser der gesättigten zum Auswaschen verwendeten Lösung, welche dem gewaschenen Salz noch anhängt; er dient zur Berechnung desjenigen Antheils von dem Salz, der dieser Lösung angehört und von dem Gewicht des trocknen Salzurückstandes abgezogen werden muss, um denjenigen Betrag zu erhalten, welcher dem gesuchten Kali entspricht. Diese recht genaue Methode von Esselens steht gegen die acidimetrische von Mohr darin wesentlich für die praktischen Anforderungen zurück, dass sie des Trocknens und zweimaligen Wägens halber viel Zeit in Anspruch nimmt.

Nach
Mohr

nach Esselens

Eine von Anthon vorgeschlagene Methode, Natron in der Potasche, namentlich in mit Soda verfälschter Potasche zu bestimmen, gründet sich auf die Löslichkeitsverhältnisse der doppelt kohlen-sauren Alkalien. Doppelt kohlen-saures Natron ist schwerer löslich als das entsprechende Kalisalz; die Löslichkeit des Natronsalzes vermindert sich bei der Gegenwart von Kalisalz bedeutend. — Enthält eine gesättigte Lösung von doppelt kohlen-saurem Natron einfach oder anderthalbkohlen-saures Natron, so fällt dies letztere vollständig heraus, wenn es durch Einleiten von Kohlensäure ebenfalls in doppelt kohlen-saures verwandelt wird, der Niederschlag entspricht genau seinem Betrag nach dem vorhanden gewesen einfachen oder anderthalb kohlen-sauren Natron. War jedoch ausser diesem noch kohlen-saures Kali vorhanden, so wird durch Einleiten von Kohlensäure bis zur Sättigung mehr doppelt kohlen-saures Natron herausfallen, nämlich soviel als dem vorhandenen kohlen-sauren Natron der Potasche entspricht, nebst

nach Anthon

einem weiteren Antheil, der durch das gebildete doppelt kohlensaure Kali aus der Lösung ausgeschieden wird. Dieser letztere Ueberschuss ist um so grösser, je weniger kohlensaures Natron in der Potasche vorhanden war, aber er ist für gleiche Umstände eine gleichbleibende Grösse. Die Anthon'sche Probe ist daher auf bestimmte Temperaturen und bestimmte Mengen der zur Auflösung der Potaschenprobe anzuwendenden gesättigten Lösung von doppelt kohlensaurem Natron eingerichtet. Die allmähliche Sättigung mit Kohlensäure, die Nothwendigkeit, die Lösung zuletzt 24 Stunden stehen zu lassen, die Abscheidung des ausgefällten doppelt kohlensauren Natrons und seine Bestimmung durch Glühen und Wägen macht sie allzu umständlich und zeitraubend.

nach Pagenstecher.

Pagenstecher übersättigt die Potasche mit Schwefelsäure, bestimmt das Gewicht der geglühten schwefelsauren Salze und wäscht diese mit gesättigter Lösung von schwefelsaurem Kali aus. Dieses löst das schwefelsaure Natron, hinterlässt aber das schwefelsaure Kali, dessen Gewicht in derselben Weise bestimmt wird wie das Gewicht des weinsauren Salzes nach Esselens (S. 283). Der Unterschied in der Summe beider Wägungen ist der Natrongehalt als schwefelsaures Salz.

Nach O. Henry

Ueberchlorsaures Kali ist in kaltem Weingeist von 37° gänzlich unlöslich, überchlorsaures Natron sehr leicht löslich; schwefelsaures und kieselsaures Kali sind gar nicht, Chlorkalium nur sehr wenig darin löslich. Diese Eigenschaften sind die Grundlage der Bestimmung des Natrons in der Potasche nach O. Henry. Von einer abgewogenen Probe bereitet man eine filtrirte Auflösung in destillirtem Wasser. Davon wird ein bestimmter Masstheil alkalimetrisch geprüft. Andererseits verdampft man einen zweiten ebenfalls bestimmten Masstheil bis fast zur Trockne, sättigt ihn mit Essigsäure, löst in Weingeist von 39 Proc. auf und filtrirt. Dieser weingeistigen Lösung der essigsauren Salze fügt man nun tropfenweise eine Lösung von überchlorsaurem Natron aus einer Massröhre zu, bis kein Niederschlag von überchlorsaurem Kali mehr entsteht. Die verbrauchten Raumtheile dieser Lösung, von denen jeder 1 Proc. reinem kohlensauren Kali entspricht, geben den Gehalt der Potasche an diesem Salz und dieser, von dem Befund der alkalimetrischen Prüfung abgezogen, den Betrag des kohlensauren Kalis der Potasche.

nach Fremy.

Durch Uebersättigen der zu untersuchenden Potasche mit Salzsäure und Verdampfen bis der Ueberschuss der Säure verjagt ist, erhält man nach dem Wiederaufnehmen mit etwas Wasser eine neutrale Lösung der alkalischen Chlorüre, woraus metaantimonsaures Kali das Natron als metaantimonsaures Natron fällt. Ist weniger als 2 bis 3 Proc. Natron vorhanden, so entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit. Diese von Fremy angegebene Methode soll bis auf $\frac{1}{2}$ Proc. genau sein.

Unter allen hier angegebenen chemischen Proben verdient die von Mohr was Handlichkeit des Verfahrens und Raschheit bei vollkommen ausreichender Genauigkeit anbelangt, den Vorzug.

Die bis dahin angeführten Proben zur Prüfung der Potasche geben mit dem Alkaligehalt auch die an Kieselerde gebundenen Alkalien; bei dem geringen Betrag dieser letzteren kann man jedoch davon absehen. Diese Proben sind ferner nur zur Prüfung von Aschen und Potaschen anwendbar, aber nicht zur Prüfung von sonstigen im Handel vorkommenden Kalisalzen. Doch ist die Methode von Mohr mit einiger Abänderung auch für diesen Fall geeignet. Alsdann ist Weinsäure nicht anwendbar, weil diese Mineralsäuren abscheidet, die lösend auf den Weinstein wirken. Man bedient sich daher des doppelt weinsauren Natrons, welches sich mit den Kalisalzen in doppelt weinsaures Kali und lösliche Natronsalze umsetzt. Nur ist Sorge zu tragen, dass die Umsetzung durch genügenden Zusatz von doppelt weinsaurem Natron vollständig ist. Man dampft nach dem Zusatz zur Trockne ab und wäscht alsdann, wie S. 283, mit gesättigter Lösung von weinsaurem Kali aus.

Handelt es sich darum, den Werth der Potaschen in seinem ganzen Umfang zu ermitteln, wie sich dieser aus dem Gehalt an den einzelnen Salzen zusammensetzt, so bleibt nichts übrig, als eine Prüfung auf sämtliche massgebende Bestandtheile. Man lässt dann am besten eine alkalimetrische Prüfung nach Gay-Lussac vorausgehen, bestimmt dann das Chlor mit salpetersaurem Silber, die Schwefelsäure mit salpetersaurem Blei, beides durch Massanalyse, und zuletzt noch den Gehalt an Kali nach Mohr. So erfährt man den Gehalt an kohlensaurem Kali, kohlensaurem Natron, Chlorkalium und schwefelsaurem Kali. Aus den Preisen dieser Bestandtheile für einen gegebenen Ort lässt sich dann der Werth der Potasche für eine bestimmte Anwendung berechnen.

Auch auf physikalischem Wege hat man die Ermittlung des Natrongehaltes versucht. Schon Gay-Lussac schlug vor, dazu die Temperaturerniedrigung zu benutzen, welche beim Auflösen eines Gemenges von Chlorkalium und Chlornatrium in Wasser unter bestimmten Voraussetzungen eintritt. Sein Vorschlag fand jedoch keinen Eingang. — Pesier ging davon aus, dass schwefelsaures Natron die Dichte einer Lösung von schwefelsaurem Kali seiner Menge proportional erhöht und construirte ein eigenes Aräometer für diesen Zweck, welches auf Grund ein- für allemal im Voraus gemachter Bestimmungen mit der Dichte der Lösung für gegebene Bedingungen den Natrongehalt angiebt. — Die physikalische Probe wird nur dadurch sehr beeinträchtigt, dass die Potasche stets noch andere Salze enthält, welche das Ergebniss durch ihren Einfluss auf die Dichte der Lösung beirren.

Physikalische Proben.

Schwefelsäurefabrikation.

Geschichte.

Lange vor dem Auftreten einer fabrikmässigen Gewinnung der Schwefelsäure findet sich die Kenntniss der Schwefelsäure und ihrer chemischen Bereitung im Kleinen schon bei den Alchymisten von Geber ab-

Kenntniss der Schwefelsäure.

wärts. Sie wussten sie aus schwefelsauren Salzen, namentlich aus Alaun und Vitriolen darzustellen, aber auch durch Verbrennen von Schwefel mit Salpeter, oder „per campanam“, wie der Kunstausdruck jener Zeit lautete; so Basilius Valentinus im *currus triumphal. Antimonii* aus dem XV. Jahrhundert. Libavius erkannte zuerst die Identität beider Arten von Säure. — Die fabrikmässige Gewinnung der Schwefelsäure beginnt nicht vor der ersten Hälfte des XVIII. Jahrhunderts; aber abgezogen durch das ungewöhnlich grosse sachliche Interesse, welches sich an diese Erfindung knüpft, fing man alsbald an, ihre Geschichte zu vergessen. Vieles ist bis auf den heutigen Tag noch dunkel und nur soviel gewiss, dass man am frühesten Schwefelsäure aus Vitriolen, erst nachher durch Verbrennen des Schwefels fabrikmässig erzeugte; ferner dass diese letztere (angeblich durch Cornelius Drebbel eingeführte) Methode zuerst in England und zwar anfangs in Glasgefässen betrieben worden, bis man nicht lange nachher die Kammern aus Bleiblech erfand. Die erste derartige Kammer soll durch Dr. Roebuck zu „*Preston pans*“ in Schottland 1746 errichtet sein. Von England ging der Betrieb in einer Kammer aus Bleiblech 1774 durch Holker in Rouen zu den Franzosen über, welche im Jahre 1834 an die Stelle der einfachen Kammern die heutzutage üblichen Systeme von Kammern, und damit an die Stelle des unterbrochenen Betriebs den ununterbrochenen Betrieb setzten.

Gewinnung
im Grossen.

Kiesbetrieb.

Bis dahin wurde alle Schwefelsäure aus Rohschwefel von Sicilien erzeugt. Als aber im Jahre 1838 die neapolitanische Regierung mit einer übelberechneten Massregel in die freie Ausfuhr des Schwefels durch ein der Firma Taix u. Comp. in Marseille verliehenes Monopol eingriff und der Centner von $1\frac{2}{3}$ Thlr. auf $4\frac{2}{3}$ Thlr. stieg, fing man an, natürliche Schwefelmetalle, Schwefelkies u. s. w. als Ersatz einzuführen, eine Neuerung, die trotz der Aufhebung des Monopols weit entfernt vom Schauplatz wieder zu verschwinden, grosse Ausdehnung gewann.

Die fabrikmässige Erzeugung der sogenannten englischen Schwefelsäure ist auf folgende massgebende Thatsachen begründet.

Die englische Schwefelsäure.

Allgemeine Grundsätze.

Zum chemischen Bestand der Schwefelsäure gehören auf 1 Atom Schwefel 3 Atome Sauerstoff und die Elemente von 1 Atom Wasser. Der ganze Bedarf von Sauerstoff wird in der Ausübung im Wesentlichen aus der wohlfeilsten Quelle, aus der atmosphärischen Luft, entnommen. Bei der Verbrennung des Schwefels in der Luft, die ohne Schwierigkeit und schon unter 300° C. erfolgt, nimmt dieser jedoch nur 2 Atome Sauerstoff auf und bildet damit eine bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Verbindung, die schweflige Säure $= \text{SO}_2$. Ganz ähnlich wie der Schwefel verhalten sich die in den Fabriken angewendeten Schwefelmetalle (die Kiese u. s. w.); beim Erhitzen unter Luftzutritt (beim Rösten) geben sie

Verbrennung des
Schwefels.

den grössten Theil ihres Schwefels als gasförmige schweflige Säure ab. Der schwefligen Säure ist aber, um zu Schwefelsäure zu werden, neben den Elementen des Wassers, noch das dritte Atom Sauerstoff hinzuzufügen. In feuchter Luft nimmt sie dies allerdings von selbst auf, aber nur äusserst langsam und allmählich; rascher durch Vermittelung von anderen Körpern, die theils durch ihre Porosität, also durch Flächenanziehung, theils als Oxydationsmittel wirken. Die porösen Körper sind entweder zu kostspielig wie das Platin, oder ihre Wirkung ist zu technischen Zwecken nicht kräftig genug, wie bei Eisenoxyd, Thon, Bimsstein. Man ist daher in der Praxis zur Zeit ganz bei der Vermittelung durch Oxydationsmittel und zwar bei der Salpetersäure und ihren Abkömmlingen stehen geblieben.

Die Salpetersäure giebt allerdings Sauerstoff aus ihrem eigenen Bestande zur Bildung der Schwefelsäure ab, aber dies ist von untergeordneter Bedeutung. Die Hauptsache und der eigentliche Sinn der Anwendung der Salpetersäure ist, dass man mit ihr ein Mittel in den Betrieb schafft, welches den Sauerstoff der Luft in reichlichster Menge und fortdauernd auf die schweflige Säure überträgt. Dieses Mittel ist das Stickoxyd (NO_2). Die Salpetersäure geht nämlich im ersten Anfang, indem sie einen Theil der schwefligen Säure oxydirt, durch verschiedene Zwischenstufen (wie weiter unten bei der Theorie der Schwefelsäurebildung ausführlich gezeigt wird) zuletzt bis zum Stickoxyd zurück. Dieses Gas kann jedoch nicht mit Luft in Berührung kommen, ohne sich augenblicklich wieder in eine als rothe Dämpfe auftretende Zwischenstufe zu verwandeln, die dann ihrerseits wieder durch die schweflige Säure zu Stickoxyd reducirt wird, welches abermals Sauerstoff aufnimmt und so weiter (Clement Desormes). Diese Uebertragung des Sauerstoffs auf die schweflige Säure dauert nun so lange fort, als noch schweflige Säure und Sauerstoff vorhanden ist, — aber nur unter gewissen unerlässlichen Bedingungen. Dazu gehört aber ein gewisser Wärmegrad, am besten zwischen 40° und 50° C. , und die Gegenwart von Feuchtigkeit. Die genannten Gase, schweflige Säure, die salpetrigen Gase und der Sauerstoff sind nämlich im trocknen Zustande ohne alle Wirkung aufeinander (H. Davy); sie sind nicht zur Bildung von Schwefelsäureanhydrid (SO_3), sondern nur zur Bildung einer wasserstoffhaltigen Oxydationsstufe des Schwefels befähigt, nämlich des „Schwefelsäurehydrats“, (SHO_4), des Productes, welches man in der That beabsichtigt.

Wirkung
der Salpeter-
säure.

Aus diesen einstweilen nur in den äussersten Umrissen vorgetragenen Grundsätzen fliessen nun folgende weitere Gesichtspunkte für die Ausübung selbst:

Die Schwefelsäurefabrikation umfasst zwei verschiedene Processe, nämlich die Beschaffung von schwefliger Säure und die Umwandlung dieser schwefligen Säure in Schwefelsäurehydrat. Folgerungen für die Praxis.

Der erste Theil ist verhältnissmässig leicht und mit einfachen Hilfsmitteln zu bestreiten. Er besteht, gleichviel ob man Schwefel als solchen oder Schwefelverbindungen anwendet, in einem einfachen Verbrennungs-

Folgerungen für die Praxis.

process mittelst atmosphärischer Luft, die im Allgemeinen nicht mehr Schwierigkeit bietet als die Verbrennung von Steinkohle u. dergl.

Die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure ist an ungleich schwieriger zu handhabende Bedingungen geknüpft und erfordert einen ungleich grösseren Aufwand an Mitteln, an Kräften und Capital; sie ist der eigentliche Schwerpunkt der Schwefelsäurefabrikation.

Sämmtliche zur Umwandlung der schwefligen Säure erforderlichen Stoffe treten ihrer Natur nach nicht anders als im Gaszustand auf und nehmen in diesem Zustande einen für die erzeugte Schwefelsäure unverhältnissmässig grossen und zwar um so grösseren Raum ein, als man die Oxydation des Schwefels im Grossen wie erwähnt nicht mit reinem Sauerstoff, sondern nur mit atmosphärischer Luft bewerkstelligt hat. Diese enthält aber neben dem nutzbaren Sauerstoff 79 Volumprocente Stickstoff. Dieser Stickstoff, dessen man sich auf keine Weise entschlagen kann, ist für die Schwefelsäurebildung untauglich, ein nothwendiges Uebel, er geht als ein blosser raumversperrender Ballast, als ein blosser durchlaufender Posten durch den Betrieb. Die bei der Umwandlung der schwefligen Säure auftretenden Gase sind also der Hauptsache nach aus dieser Säure, aus dem bei ihrer Bildung d. h. beim Verbrennen des Schwefels übrig gebliebenen Stickstoff und aus der atmosphärischen Luft zusammengesetzt, die das dritte Atom Sauerstoff zur Schwefelsäure hergeben muss. Man kann sich von dem Umfang dieser Gase leicht durch Rechnung einen ungefähren Begriff machen:

2 Ctr. (= 100 Kilogrm.) schweflige Säure enthalten 1 Ctr. Schwefel und 1 Ctr. Sauerstoff und nehmen noch $\frac{1}{2}$ Ctr. Sauerstoff auf, um damit (und mit 28,1 Kilogrm. Elementen des Wassers) 3,06 Ctr. Schwefelsäurehydrat zu bilden. Bei der Umwandlung der schwefligen Säure zu Schwefelsäure treten mithin folgende Gasmengen und in folgenden Raumverhältnissen auf*):

2 Ctr. schweflige Säure	34,5 C. M.
der bei der Verbrennung des Schwefels zurückgebliebene	
Stickstoff	135,0 " "
die zur Oxydation der schwefligen Säure nöthige atmo-	
sphärische Luft	85,2 " "
	<hr/> 254,7 C. M.

bei 0° C. und 760^{mm} oder 292 C. M. für die bei der Schwefelsäurebildung herrschende Temperatur (40° C.). Für jeden Centner zu fabricirende Schwefelsäure hat man daher in runder Zahl 100 C. M. Gase in Betrieb zu nehmen. Dieses Gasquantum ist in der Wirklichkeit noch viel grösser, theils weil noch Wasser- und salpetrige Dämpfe hinzukommen, theils aber auch, weil man in der Ausübung bei der Unmöglichkeit, den Sauerstoff

*) 1 Ctr. Schwefel giebt 2 Ctr. schweflige Säure und 3,06 Ctr. Schwefelsäurehydrat.

der in den Process eingeführten Luft völlig zu erschöpfen, stets genöthigt ist, erheblich mehr Luft zuzulassen, als nach der Theorie erforderlich. Bei der Arbeit im Grossen geht mit anderen Worten neben der Luft, die ihren Sauerstoff abgiebt, auch ein Theil Luft unthätig durch den Betrieb. Die Gase enthalten nach geschehener Reaction nicht bloß Stickstoff, sondern auch freien Sauerstoff. Der Betrag der in obiger Aufstellung auf 1 Ctr. Schwefelsäurehydrat auftretenden Gase, oder was dasselbe ist, der zuzuführenden atmosphärischen Luft war 100 Cub.-Met. bei 40° C.; wenn nun z. B., wie dies öfter vorkommt, gegen 4 Volumprocente ihres Sauerstoffgehaltes dem Schwefelsäurebildungsprocess entgehen, so ist $\frac{1}{5}$ oder $\frac{100}{5} = 20$ Cub.-Met.

Volum der Gase.

Luft mehr nothwendig gewesen als in der Theorie. Auf 1 Ctr. zu fabricirendes Schwefelsäurehydrat kommen danach auf obige 100 Cub.-Met. Gase wegen Luftüberschusses noch 20 Cub.-Met. (bei 40° C.) hinzu und man hat für das Volum von Gasen, welches der Apparat auf jeden Centner zu fabricirende Schwefelsäure fassen muss, 120 Cub.-Met. Geht der Betrieb von Schwefelkies u. dergl. statt von Schwefel aus, so oxydirt die zutretende Luft auch das Metall dieser Schwefelmetalle und zu den übrigen Gasen kommt dann auch derjenige Stickstoff noch hinzu, der in Folge der Oxydation des Metalls von der atmosphärischen Luft abgeschieden wird. Der Ballast an Stickstoff, also auch das Volum der im Process auftretenden Gase steigt in diesem Fall abermals (wovon weiter unten näher die Rede sein wird) beträchtlich.

Zu den soweit erhobenen Thatfachen tritt noch die weitere als wichtiges Moment für die Ausübung hinzu, dass die Umwandlung der schwefeligen Säure nicht mit einem Schlage vor sich geht, sondern Zeit erfordert. Diese Umwandlung ist in der That, wie S. 287 schon angegeben ist, der Hauptsache und dem Endresultat nach, die Folge einer wiederholten Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft und Abgabe dieses Sauerstoffs an die schwefelige Säure, beides durch das Stickoxyd. Bei der in der Praxis zugelassenen Menge Salpetersäure muss das entsprechende Stickoxyd sich wenigstens 40- bis 50mal hintereinander oxydiren und reduciren, bis die Menge der schwefeligen Säure, die es begleitet, in Schwefelsäure verwandelt ist. Es gehören dazu erfahrungsmässig mehrere Stunden und es müssen die zur Erzeugung von Schwefelsäure bestimmten Vorrichtungen daher nicht bloß Raum zum Bergen des anfänglichen Volums der Gase (bis zu seiner Verminderung durch Bildung und durch Verdichtung von Schwefelsäure), sondern auch Raum nach Massgabe der zur Reaction der Gase erforderlichen Zeit gewähren.

Zur Reaction erforderliche Zeit.

Indem die Bildung der Schwefelsäure an die Vermittelung der Salpetersäure und deren Abkömmlinge geknüpft ist, erscheint die Art der Beschaffung dieser Körper, ihre regelmässige Zufuhr und das richtige Mass derselben von Bedeutung für die Praxis. Zunächst ist es ohne wesentlichen Einfluss, ob man die Salpetersäure als solche, oder ob man die Zer-

Salpetersäure und deren Abkömmlinge.

setzungsproducte derselben, also salpetrige Dämpfe (d. h. die durch Reduction der Salpetersäure entstehenden Producte bis zum Stickoxyd einschliesslich) einführt. Denn die Salpetersäure wird doch gleich anfangs reducirt und es sind immer nur die salpetrigen Dämpfe und das Stickoxyd der Träger für den eigentlichen Verlauf des Processes. Nur dieses ist dabei ausdrücklich zu bemerken, dass die unterste Reductionsstufe, das Stickoxydul (NO), ohne alle Wirkung, also alle Salpetersäure, die sich etwa in Stickoxydul verwandelt, einem reinen Verlust gleichkommt.

Die Bildung der Schwefelsäure geht, wie erwähnt nur bei einem bestimmten Wärmegrad von etwa 40°C . gut von statten, man muss also diese Temperatur gegen Steigerung von innen, sowie gegen zu starke Abkühlung von aussen zu erhalten suchen. Zulassen von heisserer schwefliger Säure, von mehr Dampf, auch Mehrung des Salpetersatzes wirken auf Steigerung der Temperatur.

Materialien.

Den Ausgangspunkt der Schwefelsäuregewinnung bildet stets die Entwicklung der schwefligen Säure, wozu man entweder Schwefel oder natürliche Schwefelmetalle anwendet, unter den letzteren weitaus am gewöhnlichsten diejenigen, die der technische Sprachgebrauch unter der Bezeichnung „*Kiese*“ zusammenfasst. Das eine wie das andere dieser Materialien ist im Grossen brauchbar, aber sie sind nicht gleichwerthig weder für den Gang der Arbeit noch für die Beschaffenheit des Productes. Der Schwefel liefert eine reinere Schwefelsäure und ist daher zur Fabrikation für concentrirte Schwefelsäure des Handels besser geeignet; die Kiese liefern eine weniger reine Säure und sind da mehr am Platze, wo man die Schwefelsäure nicht für den Verkauf, sondern zu schwefelsaurem Natron in den Sodafabriken erzeugt.

Wo man mit Schwefel arbeitet, ist dies durchweg der sicilianische Rohschwefel (S. 12). Er enthält überhaupt wenig Unreinigkeiten, die besseren und mittleren Sorten, denen man den Vorzug giebt, nur 1 Proc. und weniger im Durchschnitt. Es sind fast nur erdige unverbrennliche Beimengungen, die als Asche zurückbleiben und für den Betrieb keinerlei Nachtheil bringen. Raffiniren des Rohschwefels ist für die Schwefelsäurefabrikation überflüssig. In England, Frankreich, Deutschland ist der sicilianische, in einigen österreichischen Fabriken der Krakauer Rohschwefel das Material (S. 12).

In dem Abschnitt über Gasbeleuchtung ist nachgewiesen worden, dass der Schwefel der Steinkohlen bei der Destillation zum grössten Theil als Schwefelwasserstoff in das Leuchtgas übergeht und daraus durch die sogenannte Laming'sche Masse nach dem Patent von Hills entfernt wird (Abthl. I dieses Bandes S. 578). Durch das wiederholte Regeneriren der gebrauchten Masse wird der Schwefel des aufgenommenen Schwefel-

Roh-
schwefel.

Schwefel
vom Gas-
reinigen.

wasserstoffs als solcher abgeschieden und häuft sich der Art an, dass die Masse, wenn sie abgebraucht ist, zuletzt 40 bis 60 Proc. Schwefel enthält. Hills hat neuerdings ein Patent auf die Verwendung der abgebrauchten Reinigungsmasse auf ihren Gehalt an Schwefel in den Schwefelsäurefabriken genommen und diese Verwendung hat in einigen Anstalten in Lancashire und in der Nähe von London Eingang gefunden. In der Fabrik von Lawes zu Barking Creek an der Themse verarbeitete man 1861 bereits 2000 Tonnen dieses Materials, welches auf 1 Tonne durchschnittlich $1\frac{1}{4}$ Tonne concentrirte Schwefelsäure gab. Nach einer Schätzung von A. W. Hofmann destilliren die Gasanstalten Londons zusammen mindestens 1 Million Tonnen Kohle jährlich; den Schwefelgehalt derselben zu nur 1 Proc. angeschlagen entspricht dieser Kohlenverbrauch 10000 Tonnen Schwefel. Danach ist die Benutzung der Laming'schen Masse zu Schwefelsäure noch grösserer Ausdehnung fähig.

Das, was die Schwefelsäurefabrikanten unter Kies verstehen, ist ent- Die Kiese, weder Doppeltchwefeleisen (FeS_2) oder gewöhnlicher ein Gemenge von Schwefelmetallen, in welchem das Doppeltchwefeleisen in der Regel bedeutend vorwiegt. Dieses Schwefeleisen kommt in zweierlei Form in der Natur vor; nämlich im tesserale System krystallisirt als „Schwefelkies“ und im zwei- und zweigliedrigen als „Wasser-“, „Strahl-“ oder „Speerkies“. Neben diesen Schwefelverbindungen des Eisens ist öfter noch „Magnetkies“ (Fe_7S_8) und sehr gewöhnlich noch Schwefelkupfer, als „Kupferkies“ und „Buntkupfererz“ vorhanden. Auch Schwefelblei (Bleiglanz), Schwefelzink (Zinkblende) finden sich hier und da in den Kiesen; häufiger nicht schwefelhaltige Mineralien, namentlich Quarz. Beim Glühen unter Luftzutritt verwandelt sich das Doppeltchwefeleisen bei mässiger Hitze in basisch schwefelsaures Eisenoxyd, bei höherer Temperatur in rothes Eisenoxyd (Berzelius); in beiden Fällen mit reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure. So einfach wie man ihn gewöhnlich anzugeben pflegt ist jedoch der Vorgang keineswegs, denn es gelingt niemals den Kies unter diesen Bedingungen zu zersetzen, ohne dass mit der schwefligen Säure von Anfang bis zu Ende weisse Nebel weggehen, die sich als Schwefelsäureanhydrit erweisen. Im Allgemeinen ist die Menge der entwickelten schwefligen Säure von dem mehr oder weniger vollständigen Zutritt der Luft und von dem Hitzgrade abhängig.

Zu Anfang, mit dem Auftauchen des Kiesbetriebes in Folge der britische; Schwefelfrage, bezog man in England nur die Kiese von Wicklow in Irland. Sie sind derb, sehr fest und enthalten etwa 33 Proc. Schwefel nebst 1 Proc. Kupfer. Andere Kiese kamen von Cornwall.

Heutzutage werden in England und Frankreich grosse Massen von spanische; Kiesen aus der pyrenäischen Halbinsel verarbeitet. Sie finden sich dort in einer fünf Leguas breiten Zone, die sich der Sierra Morena parallel durch die Provinz Sevilla in Spanien und durch das südliche Portugal auf eine Länge von 30 Leguas bis ans Meer erstreckt. In dieser Zone

Kiese, spanische;

finden sich die Kiese in Gestalt von grossen Einlagerungen im metamorphischen Thonschiefer, die vieles Aehnliche mit dem Rammelsberger Erzstock bei Goslar besitzen. Die einzelnen Kieslager haben bei einer Längenausdehnung von 170 bis 260 Lachter eine Mächtigkeit von 20 bis 36 Lachter, sind linsenförmig und finden sich in seichter Teufe an einigen Stellen schon 1 bis 2 Lachter unter der Erdoberfläche, theils ganz unzersetzt, theils mehr oder weniger von Tag aus auf 10, auf 15, selbst auf 50 Lachter tief verwittert, theils lose in Sandform, theils derb anstehend nur durch Sprengarbeit gewinnbar. Der Betrieb ist theils Tage, theils Tiefbau. Die Lagerstätten bestehen durchaus aus gleichmässiger Kiesmasse mit eingemengtem Quarz, aber ohne irgend welche dem Auge wahrnehmbare Gangmasse. Wenn auch im Alterthum in grösserem und seit etwa der Mitte des vorigen Jahrhunderts von der spanischen Regierung in sehr beschränktem Umfang auf Kupfer bebaut, sind die fraglichen Kieslager erst seit 1855 auf Schwefelkies in Angriff genommen und werden gegenwärtig von fünf und zwanzig Gesellschaften ausgebeutet, die jährlich über $1\frac{1}{2}$ Millionen Centner nach England und Frankreich über die Häfen Huelva und St. Lucar de Guadiana verschiffen. Die spanischen Kiese sollen fast arsenikfrei sein und enthalten nach den Analysen etwa 6 Proc. Quarz und einen Kupfergehalt, der in ganz seltenen Fällen bis zu 40 Proc., sonst ausnahmsweise (bei den sogenannten schwarzen Kiesen) auf 10 bis 15 Proc. steigt, in der Regel aber sich nur zwischen $2\frac{1}{2}$ bis $4\frac{1}{2}$ Proc. bewegt. Die von England bezogenen Erze haben durchschnittlich $3\frac{1}{2}$ bis $4\frac{1}{2}$ Proc. Kupfer und 46 (nach Anderen 42) bis 50 Proc. Schwefel. Ihr Marktpreis, in England 3 bis 4 Pfd. St. die Tonne, richtet sich nach dem Gehalt an beiden Bestandtheilen, da man die nach der Entwicklung der schwefeligen Säure bleibenden Rückstände auf Kupfer verhüttet (Schönichen).

französische;

Im südlichen Frankreich im Departement du Gard, südöstlich von den Sevennen, wird ein ebenfalls bedeutendes Lager von Kiesen für Schwefelsäurefabrikation ausgebeutet mit einem Schwefelgehalt von 38 bis 48 Proc. Schwefel.

rheinische.

Eins der bedeutendsten Kieslager Deutschlands ist seit 1852 bei Meggen nahe an der Ruhr-Sieg-Eisenbahn aufgefunden. Es tritt in Begleitung von mächtigem Schwerspath auf und ist dem Streichen nach, welches dem Lennefluss folgt, auf 2000 Lachter Länge bei $\frac{3}{4}$ bis 3 Lachter Mächtigkeit bekannt. Das Erz ist eine Art Schwefelkies („Graueisenkies“) in allen Teufen gleichartig, ganz derb, frei von Arsenik (?) und enthält in 100 Theilen:

Schwefel . . .	47,50	Quarz . . .	8,22
Eisen . . .	43,55	Kohle . . .	0,32

Die über der Thalsohle anstehende Erzmasse wird auf 85 Millionen Centner angeschlagen (der tiefer liegende Theil ist noch unerschlossen). Von der gegenwärtigen Förderung von 800000 Ctr. im Jahre gehen $\frac{5}{8}$ nach England, die übrigen $\frac{3}{8}$ werden in den Fabriken des Rheinlandes verarbeitet.

Die Thatsache, dass bei der Verhüttung geschwefelter Erze wie Kupferkies, Bleiglanz etc. die Röstung unter allen Umständen vorausgehen muss, gleichviel ob man die dabei entwickelte schweflige Säure verwendet oder nicht, sowie die ungeheuren Massen, in denen dieses Gas bisher in die Luft gejagt wurde (auf den Kupferwerken von Süd Wales z. B. gegen 2 Millionen Centner jährlich, entsprechend 1 Million Centner Schwefel) haben allmählich dahin gedrängt, dieses Nebenproduct, welches man gleichsam umsonst hat, für die Schwefelsäurefabrikation nutzbar zu machen. Es tauchen dabei mancherlei und erhebliche Schwierigkeiten auf, die man indessen an mehreren Orten glücklich überwunden hat. So ist man unter anderen damit auf der Muldner Hütte zu Freiberg seit 1861, neuerlich auch in Süd Wales vorgegangen. Schon weit früher, nämlich seit dem Jahre 1841, hat man in den Okerhütten am Harze die Röstung der Erze aus dem Rammelsberg mit der Schwefelsäurefabrikation verbunden. Je nachdem das dem Schwefeleisen beigemengte Schwefelkupfer oder Schwefelflei oder beides mehr hervortritt, werden sie dort nach der Förderung in „Kupfererze“, „Bleierze“ und „melirte Erze“ geschieden und sind es namentlich die letzteren, welche zur Schwefelsäurefabrikation verwendet werden. Man rechnet, dass sie im Durchschnitt aus etwa 20 Proc. Kupferkies und 80 Proc. Schwefelkies mit zusammen 50 Proc. Schwefel bestehen. Es ist die Absicht, den Schwefelsäurebetrieb auf die gesammte Verhüttung der Rammelsberger Erze auszudehnen.

• Der bei der Aufbereitung von Steinkohle (Abthl. I, S. 262) bleibende Rückstand, wenn vorzugsweise aus Schwefelkies bestehend oder doch reich daran, ist ebenfalls zur Schwefelsäure brauchbar. aus Steinkohlen.

In Zwickau verwendet man die aus Zinkblende (Schwefelzink) entwicelte schweflige Säure zur Schwefelsäurefabrikation. Zinkblende.

Für die Beurtheilung des Werthes der Kiese ist vor allen Dingen die Kenntniss ihres Schwefelgehaltes und zu diesem Zweck eine leicht und rasch ausführbare, hinreichend genaue Probe erforderlich. Um die langwierige Lösung in Salpetersäure oder in Königswasser zu umgehen pflegt man folgende Wege einzuschlagen. Probiren der Kiese.

Man mengt 1 Grm. äusserst fein zerriebenen Kies mit dem vierfachen Gewicht chlorsaurem Kali und setzt bis zur vollständigen Lösung tropfenweise Salpetersäure zu, worauf man filtrirt und den nunmehr als Schwefelsäure vorhandenen Schwefel durch Massanalyse mit Chlorbaryum bestimmt.

Nach Pelouze schmilzt man 1 Grm. feingeriebenen Kies innigst gemengt mit 5 Grm. Chlornatrium, 7 Grm. chlorsaurem Kali und 5 Grm. entwässertem kohlensaurem Natron zusammen. Das chlorsaure Kali verwandelt den Schwefel in Schwefelsäure, welche eine entsprechende Menge Kohlensäure austreibt und mit dem Natron zusammentritt. Man löst die geschmolzene Masse in warmem Wasser und bestimmt ihren Gehalt an kohlensaurem Natron alkalimetrisch. Aus dem Unterschied des Gehaltes Nach Pelouze.

an diesem Salze vor und nach dem Schmelzen ergibt sich der Schwefelgehalt der Kiese bis auf 1 oder $1\frac{1}{2}$ Proc. genau.

Ausbringen
von Schwefel
aus den
Kiesen.

Neben dem Gehalt an Schwefel kommt bei der Beurtheilung des Werthes der Kiese noch in Betracht, welcher Betrag davon als schweflige Säure nutzbar gemacht werden kann. In keinem Fall ist man in der Praxis im Stande, den ganzen Schwefelgehalt vollständig als schweflige Säure auszutreiben. Bei den einzelnen Kiestheilen wirkt natürlich die Hitze und die zutretende Luft zuerst auf die Oberfläche, sie rösten sich von aussen nach innen und da der Luftzutritt in das Innere mit fortschreitender Röstung immer schwieriger wird, so verlangsamt sich die Entwicklung der schwefligen Säure gegen Ende mehr und mehr, so dass man die Austreibung der letzten Antheile Schwefel als viel zu zeitraubend und nicht mehr lohnend lieber aufgibt. Bei besonderer Sorgfalt und besonders guter Einrichtung der Oefen (wie dem von Spence s. u.) gelingt es den Schwefel bis auf 2 Proc. auszutreiben, in der Regel bleiben aber 5 bis 10 Proc. in den Rückständen. — In vielen Fällen würde die vollständige Austreibung des Schwefels, auch wenn sie sonst möglich wäre, geradezu ein Fehler sein, und zwar da, wo die Verwerthung der Rückstände (Abbrände) das Gegentheil nothwendig macht. Wenn nämlich der Kupfergehalt derselben zu Gute gemacht werden soll, so richtet man sich meist so ein, dass dieses Metall als schwefelsaures Kupfer oder dass hinreichend Schwefel zurückbleibt, um beim Verschmelzen nachher damit Schwefelkupfer zu bilden. So werden auf den Okerhütten von 50 Proc. Schwefel der dortigen Kiese nur 15 bis 16 Proc. als schweflige Säure ausgetrieben und verbleiben mithin 35 Proc. in den weiterhin zu verhüttenden Erzen.

Vorteile
und Nach-
theile der
Kiese.

Wenn man aus den spanischen Kiesen in England, wo sie 3 bis 4 Pf. St. kosten, 40 Proc. Schwefel ausbringt, so kommt der Centner Schwefel daraus auf $\frac{2}{5}$ bis $\frac{1}{2}$ Thlr., während der Rohschwefel über 2 Thlr. kostet. In Marseille kommt 1 Tonne Schwefel aus den Kiesen des Departement du Gard, bei einem Ausbringen von 40 bis 42 Proc., auf 83 bis 86 Frs., 1 Tonne sicilianischen Rohschwefel auf 200 bis 220 Frs. Soweit also die Lage einer Fabrik günstige Frachtverhältnisse bedingt, steht die schweflige Säure aus Kies ungleich billiger als aus Rohschwefel, auch da wo den Kiesen lediglich der Werth ihres nutzbaren Schwefelgehaltes zukommt*). Es sind jedoch mit der Anwendung der Kiese auch sehr beträchtliche Nachtheile und Schwierigkeiten verbunden. Zunächst ist es viel schwieriger, durch Rösten von Kiesen einen gleichmässigen Strom von schwefliger Säure zu erzielen, als durch Brennen von Schwefel. Dann, und dies ist der wesentlichste Nachtheil, führt die Anwendung der Kiese, worauf schon S. 289 hingedeutet worden, einen bedeutend grössern Ballast von Stickstoff in den Schwefelsäurebildungsprocess ein; denn bei den Kie-

*) Besitzen die Rückstände einen Werth in ausbringbarem Kupfergehalt, so ist dieser Werth selbstverständlich von den Gesteungskosten der schwefligen Säure aus Kiesen in Abrechnung zu bringen.

sen oxydirt sich nicht blos der Schwefel, der als schweflige Säure zu Gut gemacht wird, sondern auch das mit dem Schwefel verbundene Metall und der dabei übrigbleibende Stickstoff gesellt sich nothwendig den übrigen Gasen bei. Kiese;
Nachtheil
der

So oft sich 2 Ctr. schweflige Säure bilden, werden 135 Cub.-Met. Stickstoff, und sobald diese schweflige Säure ihr drittes Atom Sauerstoff aufnimmt, noch weitere 66,5 Cub.-Met. Stickstoff, also im Ganzen 201,5 C. M. (bei 0° gemessen) nach der Theorie aus der Luft ausgeschieden. Bei der Entwicklung der schwefligen Säure aus Schwefel (a) hat es damit sein Bewenden, bei der Entwicklung aus Kiesen aber kommt noch mehr Stickstoff hinzu. Angenommen man verarbeite reinen Schwefelkies (FeS_2) und dieser gehe völlig in Eisenoxyd und schweflige Säure*) auf, so werden von der Oxydation des Eisens noch zu obigem Stickstoff 50,8 Cub.-Met. hinzukommen (b); verwandelt sich der Kies nur in basisch schwefelsaures Eisenoxyd und schweflige Säure**), so kommen sogar noch sechsmal mehr, nämlich 304 Cub.-Met. (c) hinzu. Man hat daher für den gesammten Betrag des auftretenden Stickstoffs auf je 2 Ctr. schweflige Säure:

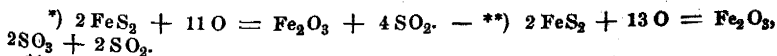
	bei Schwefelbetrieb		bei Kiesbetrieb	
	a.	b.	c.	
bei 0° C.:	201,5 C. M.	251,5 C. M.	501,5 C. M.	

und für sämmtliche bei der weitem Umwandlung der schwefligen Säure zusammenkommenden Gase folgendes Volum***):

	a.	b.	c.
1) 2 Ctr. schweflige Säure	34,5	34,5	34,5
2) Das dritte Atom Sauerstoff dazu . . .	17,7	17,7	17,7
3) Der Stickstoff von 1) und 2) . . .	201,5	201,5	201,5
4) Der übrige Stickstoff.	0,0	50,8	304,0
Cub.-Met bei 0° C.	253,7	304,5	557,7
bei 40°	291	349	639

Je nach der Natur der Kiese und Erze, je nach dem Gange der Röstung wird natürlich die Menge des dem Betriebe zur Last fallenden Stickstoffs in der Praxis sehr wechseln, aber sie wird stets bedeutend grösser sein, als bei Anwendung von Rohschwefel. Diese Vermehrung des Stickstoffs wirkt gerade so, wie eine Verkleinerung des Apparates, oder was dasselbe ist, um gleichviel Schwefelsäure zu erzeugen muss der Apparat geräumiger sein, man nimmt erfahrungsmässig an, etwa um $\frac{1}{3}$. Dazu kommt, dass die nutzbaren Gase um so langsamer aufeinander wirken, je mehr sie durch den unthätigen Stickstoff verdünnt sind.

Das Rohmaterial zur Beschaffung der Salpetersäure oder salpetrigen Gase ist der Salpeter und zwar der Chilisalpeter als das an Salpetersäure Salpeter-
säure und
deren Ab-
kömmlinge.



***) Von salpetrigen Gasen und Wasserdampf abgesehen.

Salpetersäure und ihre Abkömmlinge.

reichste und billigste Salz. Bei der Schwefelsäurefabrikation der ältesten Art in den einfachen Bleikammern mit unterbrochenem Betrieb bediente man sich eines Gemenges von 100 Gew.-Thln. Salpeter mit 8 bis 12 Gew.-Thln. Schwefel, welches man in Schalen anzündete und auf Wagen in die Kammer schob. Bei der heftigen Reaction der Gemengtheile wird dabei ein Theil der Salpetersäure völlig bis zu Stickstoff reducirt und geht somit verloren. Man hat daher dieses Verfahren als unvortheilhaft sehr bald verlassen.

Salpeter und Schwefelsäure.

Heut' zu Tage zersetzt man den Chilisalpeter allerorten nicht mit Schwefel, sondern mittelst Schwefelsäure. Entweder geschieht dies so, dass man in einem besondern Ofen, unabhängig von dem Apparat zur Schwefelsäurefabrikation, in gewöhnlicher Weise aus eisernen walzenförmigen Retorten flüssige concentrirte Salpetersäure darstellt und diese dann im Schwefelsäurebetrieb als solche verwendet. Oder man versetzt den Chilisalpeter in kleineren Antheilen mit etwas mehr als einem Atom Schwefelsäure und zersetzt das Gemenge in gusseisernen Gefässen in den Brennöfen durch die beim Brennen des Schwefels oder Kieses erzeugte Hitze. Man nimmt dazu die verdünnte Schwefelsäure von 50° bis 52° B., wie sie der Betrieb unmittelbar liefert. Es entwickelt sich dann Salpetersäure mit Untersalpetersäure und bleibt schwefelsaures Natron als ein weisser Salzkuchen. Von Zeit zu Zeit wechselt man die Töpfe mit diesem Rückstande gegen frische aus. Beide Arten der Zersetzung des Salpeters bestehen in der Praxis nebeneinander. Die erstere, wobei der Schwefelsäurebetrieb mit flüssiger Salpetersäure gespeist wird, lässt eine vollkommen gleichmässige Zufuhr dieses Materials zu, insofern dasselbe in einem Strahl von ganz gleichbleibender Stärke in die Kammer geleitet wird; es gestattet daher entschieden mehr Sicherheit in der Leitung des Processes und eine grössere Ausbeute. Der zweite Weg, die Zersetzung des Salpeters portionenweise in den Schwefel- oder Kiesöfen, ist der einfachste, weniger umständlich, aber er kann die Salpetersäure und die salpetrigen Dämpfe unmöglich so stetig und gleichförmig herstellen, sie wird sie stets mehr stossweise, anschwellend und abnehmend, dem Betrieb liefern und ist deswegen einer sichern Leitung und hohen Ausbeute weniger günstig.

Salpetersäure und Melasse.

Ausnahmen von diesen beiden Wegen, den Salpeter zu verwenden, sind nicht oft versucht, seltner geglückt. Die Verbindung der Kleesäurefabrikation mit der der Schwefelsäure, wobei man Melasse mit Salpetersäure behandelte und neben Kleesäure salpetrige Dämpfe erhielt, deren man sich für die Schwefelsäurefabrikation bediente, scheint wieder aufgegeben. Unzureichende Ausbeute an Kleesäure ist bei vielen der Grund gewesen. — Dagegen ist ein eigenthümliches Verfahren in der Fabrik von Tennant in Glasgow durch Dunlop mit gutem Erfolg eingeführt worden. Man zersetzt dort ein Gemenge von Kochsalz und Chilisalpeter mit Schwefelsäure. Die Producte sind zwar je nach der Temperatur und nach der Concentration der Schwefelsäure veränderlich, aber

die Salpetersäure wird wahrscheinlich zu salpetriger Säure während sich zugleich Chlor entwickelt und das Natron als schwefelsaures im Rückstand bleibt*). Man trennt die salpetrige Säure von Chlor, indem man die Gase in Schwefelsäure von etwa 1,75 specif. Gew. einleitet. Das Chlor geht durch und wird zur Gewinnung von Bleichkalk verarbeitet, während die salpetrige Säure in der Schwefelsäure gelöst bleibt. In dieser Form, d. h. in Schwefelsäure aufgelöst, führt man sie in den Schwefelsäurebetrieb ein, wo sie durch Zumischen von einer bestimmten Menge Wasser zu der Säure wieder gasförmig entwickelt werden. Zu dem Ende ist die Einrichtung getroffen, dass der Strahl der einlaufenden Säure in dem Augenblick, wo er in die Kammer gelangt, mit einem Wasserstrahl zusammentrifft. Indem sich die Schwefelsäure dadurch verdünnt und erwärmt, werden die absorbirten Gase rasch und reichlich wieder entwickelt. — Wie es scheint, hat sich diese sinnreiche Behandlungsweise bis jetzt nicht über Tennant's Fabrik hinaus verbreitet, theils weil sie umständlicher ist als die gewöhnliche, theils weil sie die Fabrikation von Bleichkalk voraussetzt.

Salpeter mit
Kochsalz
und Schwefelsäure;

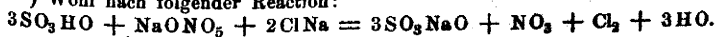
Die von Laing und Cossius vorgeschlagene Entwicklung von Salpetergasen durch Glühen eines Gemenges von Salpeter mit arseniger Säure oder mit Chromeisenstein dürfte sich wenig eignen. mit Chromoxyd etc.

Was die Menge der anzuwendenden Salpetersäure oder salpetrigen Dämpfe anbelangt, so kann natürlich ein gegebenes Quantum daraus entstandenes Stickoxyd bei der Arbeit im Grossen nicht ins Unendliche fort oder auf eine unbegrenzte Menge schweflige Säure einwirken. Man muss nämlich in Betracht ziehen, dass beim Betrieb im Grossen der nach geschehener Reaction übrig gebliebene Stickstoff der Luft aus dem Bereich des Processes zuletzt weggeschafft werden muss; man kann aber nicht hindern, dass die damit gemischten Salpetergase mit diesem Stickstoff und der etwaigen überschüssigen Luft ebenfalls entweichen. Zudem bietet der Betrieb auch sonst einige Gelegenheit zu Verlust an salpetrigen Gasen, z. B. durch Bildung von Stickoxydul, durch die Gegenwart von flüssiger Säure, welche sie absorbiren etc. Die Zufuhr an Salpetersäure muss also mindestens diesem Abgang entsprechen. Beträgt sie weniger, so entweicht schweflige Säure unzersetzt, steigt ihr Betrag aber über ein gewisses Mass hinaus, so verschwendet man ohne Noth Salpetersäure. Zwischen diesen beiden äussersten Punkten ist dem Fabrikanten ein Spielraum gegeben, in Bezug auf welchen ihn die Erfahrung allein leiten kann. Als Regel hat sich aber entschieden herausgestellt, dass der Process alsbald zu Ausschreitungen hinneigt und die Leitung mithin schwierig wird, sobald man mit dem Versatz an Salpetermaterial zu knapp verfährt.

Salpeterverbrauch.

Man bedarf erfahrungsmässig auf 100 Gew.-Thle. Schwefel 6 bis

*) Wohl nach folgender Reaction:



9 Gew.-Thle. Chilisalpeter, nur unter ungünstigen Umständen mehr, wie dies bei Betrieb mit Kiesen vorkommt.

Gay-Lussac's Patent.

Aus der vollendeten Reaction, also aus der abgeschlossenen Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure, gehen die Salpetersäure und die Salpetergase zunächst als Stickoxyd hervor, aber da stets noch ein Ueberschuss von Sauerstoff der Luft vorhanden ist, so wird dies sogleich wieder zu den rothen Dämpfen der Untersalpetersäure und salpetrigen Säure. Diese Dämpfe sind es nun, die in der That mit den verbrauchten Gasen weggehen. Gay-Lussac (und schon vor ihm Sautter) hat nun seiner Zeit ein Verfahren der Wiedergewinnung dieser Dämpfe auf die Eigenschaft der Schwefelsäure von etwa 60° B. (specif. Gew. 1,725) begründet, dieselbe kräftig aufzusaugen. Dieses Verfahren hat seitdem vielfach Eingang in die Praxis gefunden, indem man die Vorrichtungen zur Erzeugung der Schwefelsäure mit Apparaten verbindet, in welchen die entweichenden Gase mit Säuren jener Concentration gewaschen werden. Man erhält so eine Auflösung der rothen Dämpfe in Schwefelsäure. Bringt man diese Lösung mit der in den Process eintretenden schwefligen Säure zusammen, so entwickeln sie sich unter Zersetzung und werden als Stickoxyd wieder zu Gute gemacht. — Wenn das Gay-Lussac'sche Verfahren den vollen Betrag des Verlustes an salpetrigen Gasen dem Process wieder zuführte, so würde man nur einmal im Anfang, aber in der Folge gar keinen Salpeter mehr brauchen. Die Erfahrung hat jedoch ergeben, dass man von diesem Ziel stets sehr weit entfernt bleibt, denn es ist nirgends gelungen, damit den Verbrauch an Salpeter für 100 Gew.-Thle. Schwefel weiter, als auf 5 und 4 Gew.-Thle. herab zu bringen.

Wasserdampf.

Schon zu Eingang ist es betont worden, dass die zur Bildung von Schwefelsäure erforderlichen Gase trocken nicht aufeinander wirken, dass also die Gegenwart von Feuchtigkeit eine Bedingung der Fabrikation sei. In der Praxis im Grossen wendet man Dampf von einer gewissen Spannung an, der aber mit dem erforderlichen Wasser auch Bewegung zur besseren Mischung der Gase und Wärme zur Förderung der chemischen Thätigkeit bringt. Die durch Verbrennung von 1 Ctr. Schwefel entstandenen 2 Ctr. schweflige Säure binden neben 0,5 Ctr. Sauerstoff noch 0,56 Ctr. von den Elementen des Wassers zu Schwefelsäurehydrat. Nun geht aber die Schwefelsäurebildung im Grossen nur regelmässig von Statuen, wenn im Bereich des Processes nicht Schwefelsäurehydrat vorhanden ist, sondern eine viel verdünntere Säure (Kammersäure), die nicht mehr als etwa 70 Proc. Hydrat enthält. Um solche zu erhalten müssen daher noch weitere 1,31 Ctr. Wasser zur gehörigen Verdünnung hinzukommen, also im Ganzen zu 2 Ctr. schwefliger Säure 1,87 Ctr. Wasser beschafft werden. Weil aber ein Theil mit den nach der Reaction übrig bleibenden Gasen verloren geht, lässt man etwas mehr als gleiche Theile (etwa 2,2 Ctr. Wasser) zu. Auch beim Wasser ist die richtige Grenze nach beiden Seiten nicht ohne Einbusse zu überschreiten. Bei zu wenig Wasser tritt

ein eigener krystallinischer Körper (Kammerkrystalle, wovon weiter unten) auf, dessen Erscheinen schon ein Beweis von unregelmässigem Gang ist; bei zuviel Wasser tritt zu starke Verdünnung der gebildeten Säure mit allen ihren Folgen, damit auch Verlust an wirksamen Salpeterdämpfen ein. Wasser-
dampf.

Die Zufuhr von Luft wird durch den Zug der Schwefel- und Kies-öfen bewerkstelligt. Es ist dazu nichts besonderes zu bemerken, als dass es bei diesem Agens nicht minder als bei den übrigen auf das richtige Mass ankommt. Selbstredend muss bei Mangel an Luft die Bildung der Schwefelsäure unvollständig bleiben; aber nach der übereinstimmenden Erfahrung aller Praktiker ist Ueberschuss von Luft ebenso schädlich, als ein Mangel daran und die Regelung der Luftzufuhr auf das richtige Mass daher in hohem Grade entscheidend. Luftzufuhr.

Betriebseinrichtungen.

Vorbemerkung.

Unmittelbar nach dem Aufkommen der Schwefelsäurekammern, also in den ersten Anfängen der fabrikmässigen Gewinnung der Schwefelsäure, wick die Betriebsweise sehr wesentlich von der jetzigen ab. Man brannte damals ein Gemenge von viel Schwefel mit Salpeter in einer offenen Schale im Innern der Kammer selbst; durch eine verschliessbare Thür schob man die Schale, nachdem ihr Inhalt angezündet war, auf einem Rollwagen hinein. Durch die Verbrennung des Gemenges wurde der grösste Theil des Sauerstoffs der vorhandenen Luft verzehrt und die Kammer mit schwefliger Säure und Salpetergasen gefüllt. Zu diesem Zeitpunkte, also nach beendeter Verbrennung, liess man Wasserdampf zu, um die Reaction der Gase und die Bildung der Schwefelsäure in Gang zu setzen. War auch diese zum Abschluss gekommen und verdichtet, so wurde die Kammer durch Oeffnen der Thür und einer gegenüberstehenden Lucke gelüftet, der Wagen mit der Schale hervorgezogen, mit einer frischen Beschickung versehen, die nämliche Operation wiederholt u. s. f. Die Unvollkommenheiten dieses seit lange gänzlich verlassenen periodischen Betriebes, bei dem die Kammer abwechselnd mit Gasen gefüllt und jede Füllung mit Gas einzeln, eine nach der andern, in Schwefelsäure verwandelt wurde, liegen auf der Hand: grosser Verlust an nutzbaren Gasen aller Art, sehr niedere Ausbeute (man erhielt von 100 Gew.-Thln. Schwefel 200 bis höchstens 250 Gew.-Thln. concentrirter Säure), geringe Production, Zeitverlust und grosser Aufwand an Arbeit waren davon unzertrennlich. Aeltester
Betrieb.

Die heutige Betriebsweise unterscheidet sich zumeist darin, dass sie nicht eine Reihe regelmässig aufeinander folgender Operationen bildet, sondern im Gegensatz dazu in ununterbrochenem Fluss fortgeht. Ein besonderer Apparat ausserhalb der Kammer aufgestellter aber mit ihr verbundener Appa- Neuerer
Betrieb.

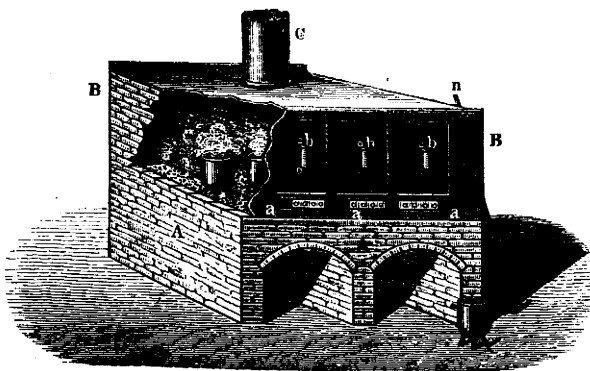
rat erzeugt einen ununterbrochenen Strom des zur Schwefelsäurebildung erforderlichen Gasgemenges, der ebenso stetig durch die Kammern durchströmt. Auf diesem Wege wird durch Zulassen von Wasserdampf die Schwefelsäurebildung eingeleitet, sie vollzieht sich mit der Fortbewegung der Gase unter beständiger Niederschlagung der Schwefelsäure und ist zum Abschluss gekommen, wenn der nicht weiter nutzbare Rest der Gase das entgegengesetzte Ende seiner Bahn erreicht hat und ins Freie austritt.

Daraus und aus dem, was bis dahin über die allgemeinen Grundsätze der Schwefelsäurefabrikation angegeben wurde, geht hervor, dass diese aus zwei Hauptgliedern besteht: aus der Vorrichtung für die Erzeugung der schwefligen Säure, den Schwefel- oder Kiesöfen, dann aus den Vorrichtungen für die Umwandlung derselben in Schwefelsäure, den Schwefelsäurekammern; zu diesen gesellt sich sehr häufig noch ein drittes Glied, nämlich die Vorrichtung zur Wiedergewinnung der salpetrigen Dämpfe. Wo man Schwefelsäure für den Handel und überhaupt stärkstes Product erzeugt, sind ausserdem noch besondere Vorrichtungen zur Concentration der erzeugten Säure erforderlich.

Die Schwefelöfen.

Die Schwefelöfen oder Brenner, wie man sie am gewöhnlichsten antrifft, sind von der Einrichtung der Fig. 77. *AA* ist der Unterbau,

Fig. 77.



BB der Raum zum Verbrennen des Schwefels, *C* das weite Rohr von Gusseisen zum Ableiten der Gase nach der Kammer. Der Unterbau *A* aus Mauerwerk bildet zwei nach der Länge laufende Gewölbe und trägt über diesen in der Höhe von etwa $2\frac{1}{2}$ Fuss vom Boden eine starke Platte von Gusseisen, so breit und lang wie der lichte Raum des Ofens,

als Sohle, worauf der Schwefel brennt. Man giebt dieser Platte gern eine schwache Neigung nach vorn. Der Raum oberhalb der Platte ist an den Langseiten von zwei Mauern, an der Rückseite aber und von vorn von gusseisernen Platten begrenzt; auch die Decke ist eine grosse gusseiserne Platte (oder auch ein gewölbtes Kesselblech) mit dem Rohr *C*. In der vordern Wand des Ofens sind drei Oeffnungen mit festschliessenden Thüren *bbb* und gerade darunter drei kleine Oeffnungen *aaa* mit Schiebern gerade über dem Spiegel der Schwefelbeschickung angebracht; sie dienen zum Zulassen der Luft und zur Regulirung des Zugs. Um den geschmolzenen und brennenden Schwefel zurückzuhalten, pflegen die Arbeiter einen kleinen Damm von Asche bei der Thür querüber zu ziehen. Die Ofensohle ist den Thüren und Zuglöchern entsprechend im Innern durch eiserne 3 bis 4 Zoll hohe Schienen in drei Abtheilungen getheilt, die mit Schwefel abwechselnd beschickt werden. Wenn der Ofen zuerst in Gang gesetzt wird, entzündet man den eingetragenen Schwefel mit dem Ende einer glühenden Zange. Es dauert dann nicht lange bis der Ofen die hinreichende Menge Schwefel verbrennt und die gehörige Temperatur annimmt, die folgenden Schwefelbeschickungen entzünden sich dann von selbst und man hat nur noch darauf zu sehen, dass die Hitze nicht zu hoch steigt und unverbrannter Schwefel mit in die Kammer sublimirt. Aus diesem Grunde ist der Verbrennungsraum auf drei Seiten mit Eisenplatten umgeben.

Gewöhnlicher Brenner.

Wo man Salpeter in den Schwefelöfen zersetzt, wird die Mischung desselben mit Schwefelsäure in den Töpfen *ii* mit der Zange *n* eingeführt. Sie sind mit Füßen versehen, so dass sie über dem brennenden Schwefel stehen, nicht in denselben eintauchen.

Der Betrieb des Ofens ist sehr einfach und besteht in dem Aufgeben des Schwefels und Salpetergemisches in regelmässigen Zeitabschnitten, sowie dem Herausnehmen der abgetriebenen Töpfe und in dem Ausräumen der zurückgebliebenen Asche. Schwefel und Salpeter werden jedesmal zugewogen, die Schwefelsäure in einer Bleikanne zugemessen. Fast in jeder Fabrik findet man Abänderungen. Statt dreischürig sind die Oefen zuweilen nur einschürig oder auch mehrschürig; während hier jedes Kammersystem seine eigenen Brenner hat, stehen dort sämmtliche Schwefelbrenner in einem Raume zusammen und unter sich in Verbindung derart, dass die erzeugten Gase aus jedem einzelnen Ofen erst in einen gemeinschaftlichen Kanal treten und wenn sie sich darin gleichmässig gemischt haben, nach den Kammersystemen vertheilt werden. Häufig sind die Zuglöcher in den Thüren angebracht oft gar keine besonderen vorhanden, indem man dem Ofen Schieberthüren giebt und die Luft durch eine Ritze eintreten lässt, deren Breite durch Einschieben eines flachen Keils bestimmt wird. Statt der Salpetertöpfe findet man auch wohl Kästen von Gusseisen, die auf Schienen über dem brennenden Schwefel stehen. Manche Oefen haben eine Feuerung mit Roste unter der Eisenplatte auf welcher der Schwefel brennt; sie dient nur zum Entzünden des

Gewöhnlicher Brenner;

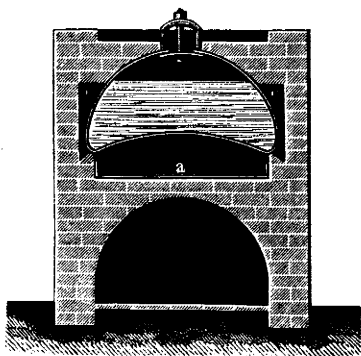
Schwefels mittelst Erhitzen der Platte, wenn der Ofen in Gang gesetzt wird.

In zwei Punkten lassen die gewöhnlichen Schwefelbrenner vieles zu wünschen übrig: in der Schwierigkeit, eine zu hohe Temperatur und Sublimation des Schwefels zu vermeiden, dann in der Art der Speisung mit diesem.

Was die Hitze anbelangt, so sind die eisernen Wände und das weite eiserne Ableitungsrohr für die Gase als Vorrichtung zum Abkühlen wirksam, unterstützt durch einen Luftzug durch die Gewölbe im Unterbau (vergl. Fig. 77) oder durch eigene unter der Brennerplatte hergeführte Kanäle, doch reichen alle diese Mittel nicht immer aus und man hat öfter seine Zuflucht zu anderen Kunstgriffen zu nehmen. Dahin gehört das Netzen der Schwefelbeschickung, etwa 5 bis 6 Thle. Wasser auf 100 Thle. Schwefel. Noch zweckmässiger benutzt man die Decke des Schwefelofens zum Trocknen von feuchten Materialien, die viel Wärme verschlucken, oder man giebt der Decke des Ofens die Form einer Pfanne, die zum Vorwärmen von Flüssigkeiten, namentlich des Speisungswassers für den Dampfkessel dient. Eine Zeit lang ging man noch weiter und verschmolz den Schwefelbrenner mit der Dampfkesselfeuerung, d. h. man versetzte den Dampfkessel in den Schwefelofen selbst, wie in Fig. 78. Auf

Brenner als Dampfkesselheizung.

Fig. 78.



der Platte *a* brannte der Schwefel; die von da aufsteigenden Gase erhitzen zuerst den Boden des Dampfkessels, dann auch die Seitenwände, indem sie ihren Weg durch die Circulation *cc* nahmen, welche zum Ableitungsrohr für die schwefeligen Gase führt. Obwohl man dabei viel Brennstoff ersparte und die Kessel nur sehr mässig angegriffen wurden (so wenig in der That, dass man sie in den Fabriken von Kuhlmann erst nach sieben Jahren umgekehrt zu setzen brauchte, das vordere Ende nach hinten), so

ging man von dieser Einrichtung, aus ähnlichen Gründen wie bei den Kokeöfen mit Dampfkesseln (Abthl. I, S. 276), doch alsbald wieder ab und zwar um deswillen, weil die Dampferzeugung nicht regelmässig genug und mit dem Bedürfniss nicht gehörig in Einklang zu erhalten war. Man ging wieder auf die Brenner mit einfacher Kühlung zurück.

Einen eigenthümlichen Weg, aber mit gutem Erfolg, hat jedoch Kuhlmann zuletzt eingeschlagen, der sich am meisten mit Verbesserung der Brenner beschäftigte.

Kuhlmann's Brenner besteht nämlich aus einem Ofen mit vier

gusseisernen \odot Retorten für jedes Kammersystem, von der Art wie sie in den Gasanstalten gebräuchlich sind. Diese Retorten sind am vordern Ende mit Oeffnungen zum Eintragen des Schwefels und mit Zuglöchern, am hintern Ende mit Röhren zur Ableitung der Gase versehen. Der Schwefel brennt auf dem flachen Boden, während die Gase am hintern Ende der Retorten durch lange Röhren nicht in die Kammern, sondern wie gewöhnlich, erst in einen gemeinschaftlichen weiten Raum, eine Art Vorkammer abziehen. Auf diesem Wege und in dem weiten Raume worin die Gase sich langsam bewegen, finden sie Zeit, sich nicht nur hinreichend zu kühlen sondern auch sich zu reinigen, indem sie sublimirten Schwefel u. dergl. absetzen.

Kuhl-
mann's
Brenner.

Schon an einer frühern Stelle (Abthl. I, S. 333) ist bei den gewöhnlichen Feuerungen die unterbrochene Speisung mit Brennstoff, im Gegensatz zu der stetigen der mechanischen Oellampe, als ein wesentlicher Uebelstand bezeichnet und in seinen Folgen erörtert worden. Derselbe Vorwurf und aus gleichen Gründen trifft den Schwefelbrenner, anstatt dass der Schwefel stetig in dem Masse zugeführt wird, wie er verbrennt, geschieht dies in gewissen Zeitabschnitten und portionen-, also mehr stossweise. Da auf diese Weise der Vorrath an brennendem Schwefel auf der Sohle steigt und fällt, stets zwischen Zuviel und Zuwenig schwankt, so kann der Ofen auch keinen gleichmässigen Strom von schwefliger Säure liefern, wie ihn der Betrieb doch eigentlich verlangt. Noch ungleicher aber wird die Speisung mit Luft ausfallen. Oeffnet man eine Thür, um eine Schwefelbeschickung einzutragen, so sind die Bedingungen des regelmässigen Zugs für den Augenblick aufgehoben und je nach Umständen wird sich ein Ueberschuss von Luft in den Brenner hinein- oder schweflige Säure herausdrängen und verloren gehen. Die übliche Art, den Brenner abwechselnd durch drei Thüren zu beschicken, bezweckt die Ausgleichung dieser Ausschreitungen und erfüllt diese Aufgabe auch so ziemlich. Richtiger dürfte es jedoch sein, mittelst der durch den brennenden Schwefel entwickelten Hitze einen Vorrath von Schwefel geschmolzen zu erhalten und in einem angemessenen Strahl, wie das Brennöl zum Docht, stetig auf die Brennerplatte laufen zu lassen. Die Form, welche W. Petrie dem Schwefelbrenner 1855 gegeben hat, geht auf einen ähnlichen Zweck hinaus: die vordere Thür dient, neben dem Reinigen und der Reparatur, lediglich der Luftzufuhr; das gegenüberstehende Ende bildet ein Rumpf mit Schwefel gefüllt, als Vorrath zum Abschmelzen; zwischen Thür und Rumpf ist der Brennraum mit Eisenplatte wie gewöhnlich. Ein geneigt stehender Rost bildet die Scheidewand zwischen dem Rumpf, also auch dem darin vorrätig liegenden Schwefel, und dem Brennraum. Durch die Zwischenräume dieses Rostes wirkt die Flamme des Brennraumes und rinnt der abgeschmolzene Schwefel auf die Eisenplatte zur Unterhaltung der Verbrennung. Ein Schieber in dem Abzugskanal bestimmt den Gang. Die etwas unvollkommene Regelung der Zufuhr an geschmolzenem Schwefel, die Möglichkeit, dass er durch

Petrie's
Brenner.

Ueberhitzung zähe wird und schlecht abläuft, endlich der Umstand, dass die unverbrennlichen Rückstände doch von Zeit zu Zeit durch die Thür der Vorderwand ausgeräumt werden müssen, sind wohl die Ursache, dass sich diese Form der Schwefelbrenner nicht verbreitet hat.

H. Blair's
Brenner.

Harrison Blair erstrebte eine stetige Entwicklung der schwefligen Säure dadurch, dass er den Schwefelbrenner in drei getrennte Ofenabtheilungen zerlegt und jeder Abtheilung eine der drei Functionen des gewöhnlichen Brenners überträgt. Der gesammte Apparat besteht so aus dem „Schwefelofen“ zur Verflüchtigung des Schwefels durch theilweise Verbrennung, aus dem „Verbrennungsofen“ zur vollständigen Verbrennung des Schwefels, endlich aus dem „Salpeterofen“ zur Zersetzung des Salpeters mittelst der in der vorhergehenden Abtheilung entwickelten Hitze. Im Grunde genommen liegt also hier eine Speisung des eigentlichen Brenners nicht mit festem noch geschmolzenem, sondern gasförmigem Schwefel vor.

Den Anfang bildet der Schwefelofen, 9 Fuss lang und 6 Fuss breit im Lichten, bei 1 Fuss Gewölbböhe mit einer Zugöffnung, zur Aufnahme des Rohschwefels. Entweder trägt man die Beschickung auf je 24 Stunden auf einmal durch die Thür ein, an welcher zugleich die Oeffnung für den Luftzutritt mit Schieber angebracht ist; oder man speist den Ofen durch einen Rumpf, dessen Fortsetzung in Gestalt eines Rohres durch das Gewölbe bis nahe zur Sohle niedergeht und trägt den Schwefel nach im Mass als dieser im untern Theil des Rumpfes niederschmilzt. Man lässt nur ebensoviel Luft zu, dass der grösste Theil der Schwefelbeschickung durch Verbrennung eines kleinern Antheils verdampft. Die Wände des Ofens werden daher nicht aus wärmedurchlassenden Eisenplatten, sondern aus $1\frac{1}{2}$ Stein starken Mauern von Ziegeln hergestellt. Die darin entwickelten Gase, die neben schwefliger Säure vorzugsweise Schwefeldampf enthalten, nehmen durch einen Fuchs von 9 Zoll Weite ihren Weg in den nächsten d. h. den Verbrennungsofen von 8 Fuss Länge bei 6 Fuss Breite, durch zwei Mauerzungen in drei Abtheilungen getheilt; als Decke dient die Sohle des darüber gestellten, ein oberes Stockwerk bildenden Salpeterofens. Zu den eintretenden Gasen mit dem Schwefeldampf wird in der ersten Abtheilung des Verbrennungsofens die noch weiter erforderliche Luft zugelassen; während sich die Verbrennung des Schwefels vollendet, ziehen die Verbrennungsproducte von da in die mittlere und von dieser in die dritte Abtheilung, von wo sie durch eine Reihe Oeffnungen in der Decke in den Salpeterofen eintreten und die Gefässe mit der Salpetermischung erhitzen. Der Salpeterofen, $1\frac{1}{2}$ Fuss hoch, ist mit drei Thüren zum Eintragen versehen und von oben, um die Gase nunmehr gehörig abzukühlen, mit einer gewölbten Eisenplatte bedeckt, unter der die Gase nach den Kammern abziehen.

Man rühmt dem Ofen von Blair, der zwölf und mehr gewöhnliche Brenner ersetzt, den stetigen Gang, Vermeidung von Luftüberschuss, bessere Ausnutzung des Kamerraumes mit Ersparniss an Anlagekosten und

Arbeit nach. Er hat indessen, wie es scheint, wenig Verbreitung gefunden, da er nur für Betrieb im grössten Massstab berechnet ist.

Die Anforderung, die man an die Leistung eines Schwefelbrenners stellt, sind natürlicherweise bedingt von der Menge schwefliger Säure, welche die Schwefelsäurekammern in einer gegebenen Zeit bewältigen. Der Gang der Arbeit in den Kammern ist zwar an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten nicht derselbe, die Schwefelsäurebildung kann unter Umständen rascher oder langsamer erfolgen, wenn man aber einen regelmässigen Gang bei mässigem Salpeterverbrauch (6 bis 9 Proc. des Schwefels) aufrecht halten will, so ist man auf ziemlich enge Grenzen angewiesen. Die Leistung der Brenner ist daher zumeist von der Räumlichkeit der Kammern bedingt. Nach einer ältern von gewiegten Praktikern im Elsass aufgestellten Vorschrift, zur Zeit, wo man nur Kammern von geringerer Ausdehnung betrieb, soll ein Brenner, der ein Kammersystem von 1000 Cub.-Met. Inhalt versieht, in 24 Stunden 460 Kilogr. also auf je 100 Cub.-Met. Inhalt 46 Kilogr. Schwefel brennen. Kleinere Anstalten sind ziemlich auf dieser Ziffer stehen geblieben; eine solche von 980 Cub.-Met. Inhalt z. B. verbrennt für gleiche Voraussetzung 51 Kilogr. Grössere Kammern, wie sie jetzt fast überall üblich sind, bewältigen jedoch mehr schweflige Säure, als dem Zuwachse an Räumlichkeit entspricht; sie bewirkten daher auch eine Steigerung der Leistung des Schwefelofens, wie aus folgenden Beispielen hervorgeht:

	Cubikinhalt der Kammer.	Schwefel auf 100 Cub.-Met. In- halt in 24 Stunden.
Kuhnheim's Fabrik bei Berlin . . .	2225 Cub.-Met.	70 Kilogr.
Fabrik zu Schöningen bei Braunschweig	1500 Cub.-Met.	65 Kilogr.
Nach Mallet französische Fabriken . .	—	66 bis 100 Kilogr.

Auf je 60 bis 70 Kilogr. Schwefel in 24 Stunden ist ein Quadr.-Met. Sohlenfläche des Brenners zu rechnen.

Kiesbrenner.

Die ältesten Öfen, wie man sie mit dem Aufkommen des Kiesbetriebs in England zum Brennen der irischen Kiese gebrauchte, waren „kilns“*) Fig. 79 bis 81 von etwa 3 Fuss Höhe und bestanden aus einem senkrechten Schacht ohne Rost von $\frac{1}{2}$ Quadr.-Met. Querschnitt, mit fünf übereinander befindlichen mit eisernen Schiebern versehenen Oeffnungen. Die untersten *b* und *b'* dienten zum Ausziehen der Abbrände über den Grat *c*, die vier oberen *dddd* mit kleinen Löchern zum Zulassen der Luft, Beobachten der Glühfarbe und des Ganges, sowie zum Nachhelfen, wenn

*) Das keltische Wort „kiln“ bezeichnet, im Gegensatz zum Hohofen einer- und zu den Flammöfen andererseits, einen kleinern Schachtofen nach Art der Kalköfen. Die Bezeichnung ist aus der englischen Metallurgie in den englischen und von diesen in den deutschen Schwefelsäurebetrieb übergegangen.

Die Kilns.

die Kiese sich im Schacht fest steckten; die Oeffnung mit Deckel in der Gicht zum Beschicken.

Fig. 79.

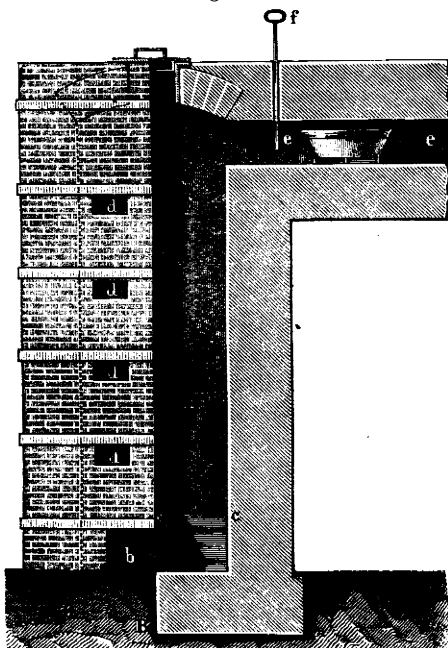


Fig. 80.

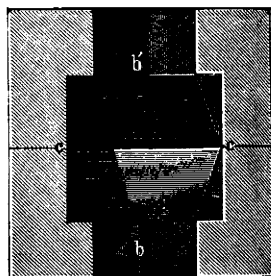
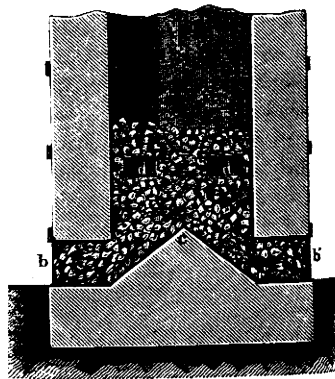


Fig. 81.



Die in der Mitte im Brand begriffenen Kiese entzündeten die von oben frisch aufgegebenen, die Abbrände zog man von unten aus. Je sechs von diesen Schächten sind zu einem Gesamttofen zusammengebaut; je drei vordere und je drei hintere mit einem gemeinschaftlichen Kanal *ee* mit den Salpeteröpfen und dem Schieber *f* zum Reguliren des Luftzuges, die beiden Kanäle in 1 Meter weites Rohr einmündend zur Ableitung der schwefligen Säure. Die sehr festen derben Kiese zerschlug man in nuss- bis eigrosse Stücke; den mehligten Abgang formte man mit Zusatz von etwas Thon zu Patzen und brannte sie nach dem Trocknen wie die Stücke.

In diesen Ofen gelang es ohne grosse Schwierigkeit den Schwefel der derben Kiese soweit auszürösten, dass nur etwa 3 Proc. im Rückstand blieben. Viel ungünstiger ist das Ergebniss mit den Patzen aus mehligem Kies, die doppelt soviel Schwefel zurückhalten.

In den Okerhütten sind dieselben Kilns mit etwas abgeänderter Form im Gebrauch, die man zu je vier, neuerdings zu je acht zusammenlegt. Die Einrichtung eines vierfachen Ofens ist aus den Abbildungen

Kilns an
der Oker.

Fig. 82 bis 85 zu ersehen. *A, A* sind die Schächte zum Rösten, unten 2 Fuss, oben 4 Fuss im Geviert bei $6\frac{1}{3}$ Fuss Höhe; *B* die Schlote zum Abzug der Gase, *C* ein 20 Zoll weites gusseisernes Rohr, welches sie nach

Kilns der Okerhütten.

Fig. 82.

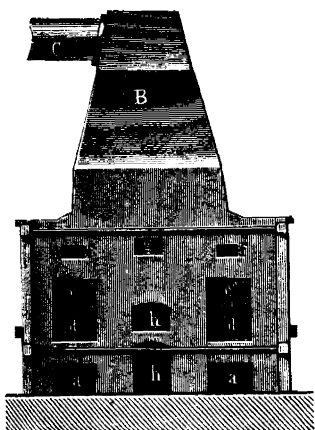


Fig. 83.

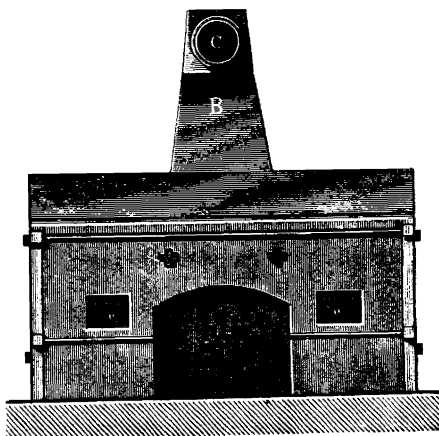


Fig. 84.

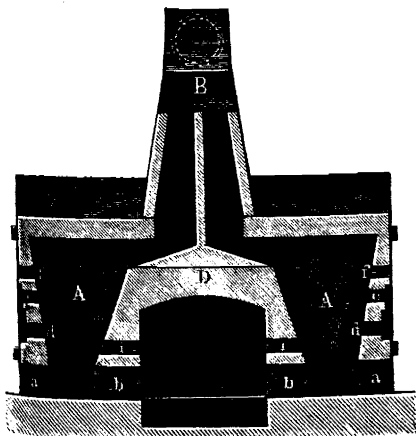
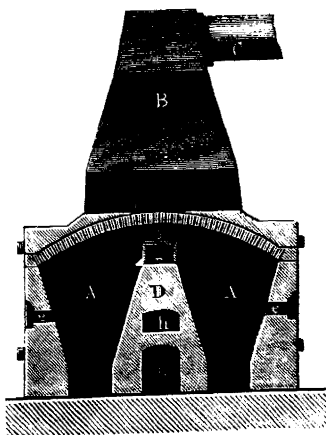


Fig. 85.



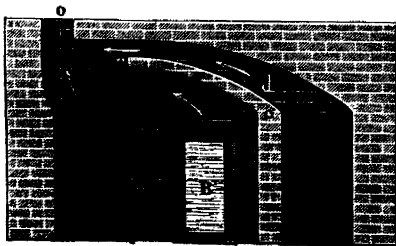
den Kammern führt. — Jeder Schacht ist der Höhe nach vorn mit vier, an den Seiten mit je einer, nach innen mit je zwei Oeffnungen versehen; die obersten *ff* dienen zum Beschicken mit Kiesen, die untersten Oeffnungen *a, a, b, b* zum Ziehen der gerösteten Kiese und zum Luftzutritt. Die mittleren *c, e, d* und *i* zum Lüften und Umrühren der Kiese, auch wohl nach Erforderniss zum vermehrten Luftzulassen. Der Pfeiler *D* zwischen den vier Oefen dient mit seinem Gewölbe und den Zugängen *h, h* zum Auf-

bewahren des Salpeters und ausserdem zum Aufstellen der Salpeter-töpfe auf die Karren, die durch *g* eingebracht werden. — Neuerbaute Kilns werden anfangs mit Holzfeuer angewärmt bis zur Entzündung der Kiese. In der Folge brennen die Kiese für sich, ohne allen Brenn-stoff. Jeder Ofen wird von 8 zu 8 Stunden beschickt, nachgesehen, wobei man mit der Brechstange den Luftzug offen hält, und von dem abgeröste-ten Erze entleert; dabei ist die Arbeit zwischen den einzelnen Oefen so vertheilt, dass jeder um 2 Stunden später bedient wird, als der vor-gehende.

Rostöfen.

An den meisten Orten sind die Kilns, wie sie sonst gebräuchlich waren, nunmehr grösstentheils durch Oefen mit Rosten ersetzt, in welchen die Kiese oder Erze nicht in einer mehrere Fuss hohen Säule, sondern in verhältnissmässig breiten, seichterem Lagen geschichtet liegen, deren Stärke sich nach der Natur des Röstmaterials richtet und 2 bis höchstens 8 Deci-meter beträgt. Bei der englischen Form dieser Oefen hat der Rost bei einem Abstand von $\frac{1}{3}$ Met. vom Boden, meist 1 Quadr.-Met. Fläche, bald etwas mehr, bald etwas weniger. In Belgien (Provinz Namur) sind sie viel grösser und oblong, meist mit 7 bei 2 Met. (also 14 Quadr.-Meter) Rostfläche; manche haben nur 12, andere aber bis 19 Quadr.-Meter. Die Höhe des Ofens ist $1\frac{1}{2}$ Met. Man legt in der Regel bei einem Drittel der Rostfläche die Stäbe etwas enger für kleine Kiesstücke. Im Abstand von einigen Decimetern über dem Rost ist der Ofen mit einem Gewölbe überspannt mit den Oeffnungen und Rumpfe zum Eintragen der Beschickung, in den belgischen Oefen drei. An der Seitenwand sind Arbeitslöcher mit Rollen zum Auflegen der Krücken, um das Röstgut von Zeit zu Zeit zu wenden. Unter dem Ofen geht ein Gewölbe durch, etwa 2 Meter weit und hoch, welches dem Rost den Luftzug zuführt, aber auch zum Hinabstürzen der Abbrände dient. Zu dem Ende rückt man ent-weder mit der Brechstange die Roststäbe etwas auseinander, oder es sind im Rost selbst für diesen Zweck etliche mit Platten verdeckte Löcher ausgespart. Man röstet sowohl derbe Kiese als auch das mit Thon ange-machte Kiesklein, in den belgischen Oefen in 24 Stunden 4 bis 8 Be-

Fig. 86.

Marseil-
ler Rost-
ofen.

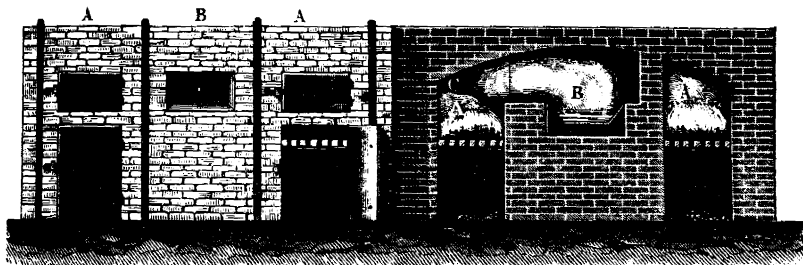
schickungen, zusammen 2000 bis 3000 Kilogrm. Die schwef-liche Säure zieht durch einen ge-mauerten Fuchs ab, worin die Salpeter-töpfe stehen.

In den Fabriken um Mar-seille hat man den Oefen mit Rost die Form Fig. 86 und 87 gegeben. Jeder der paarweise oder zu mehreren angewendeten Ofen enthält zwei Herde *A* und

A' für die grobzerschlagenen Kiese und in dem Raum dazwischen ein Becken *B* von Gusseisen, oder aus einem säurefesten Sandstein, zur Auf-

nahme der Mischung von Salpeter mit Schwefelsäure, die von der Hitze der zu beiden Seiten brennenden Kiese zersetzt wird. Von dem Rost A' Marseiller Rost-
ofen.

Fig. 87.



ziehen die Gase direct durch den Fuchs *o*, von dem Heerde *A* durch den Kanal *d* ab, welcher von der Mauerzunge *c* gebildet dazu dient, das Becken *B* vor zu hoher Temperatur zu schützen. So treffen die Salpetergase mit der schwefligen Säure erst kurz vor ihrem gemeinschaftlichen Austritt aus *o* zusammen. — Der Luftzug wird durch Schlitze in den Thüren geregelt.

Die Beschickung beträgt für beide Heerde zusammen 300 Kilogrm. und wird alle drei bis vier Stunden erneuert, so dass man in 24 Stunden 2000 bis 2400 Kilogrm. Kiese brennt. Die Arbeiter beurtheilen aus dem Ansehen der Kiese im Feuer, ob die Beschickung abgeröstet ist oder nicht, wozu viel Uebung gehört. Damit das Ausziehen mit der Zange und Krücke nicht zuviel Schwierigkeit macht, dürfen die Stücke nicht zu klein sein, sie geben aber deshalb ihren Schwefel auch ziemlich unvollkommen ab, so dass in der Regel 10 bis 15 Proc. im Rückstande bleiben.

Es empfiehlt sich und ist bei Oefen mit Roststangen vielfach Gebrauch, die Roststangen so einzulegen, dass sie beweglich bleiben und mit den Enden an einer Seite aus dem Ofen vorstehen. Indem man auf diese vierkantigen Köpfe einen passend geformten Schlüssel (wie zum Aufziehen der Uhren) mit Quergriff aufsteckt, kann man jeden Stab beliebig um seine Axe drehen und so leicht Luft schaffen, wenn sie fehlt, namentlich wenn die Kiese durch zu starke Hitze gesintert sind.

Man zieht auch wohl, wenn dies nicht hilft, einzelne Roststäbe ganz aus, um sie nach der Reinigung wieder einzulegen.

Wenn die Kiese gehörig Feuer halten sollen zum selbständigen Brennen und Durchrösten, so müssen sie eine Schicht von bestimmter Stärke auf dem Rost bilden. Uebersteigt die Kiesschicht diese erforderliche Stärke, so wird zwar die Wärme besser zusammengehalten, aber auch der Luftdurchgang vermindert und leicht Ueberhitzung, Sinterung der Kiese und dadurch Unordnung eintreten. Die Röstöfen, indem sie die Kieslage auf die eben nothwendige Schicht beschränken, wollen die-

sem Uebel vorbeugen und auf eine reichliche Entwicklung von schwefeliger Säure durch Flächenvergrösserung dieser Schicht wirken, während der Luftzutritt durch die Seichtigkeit der Schicht und durch den Rost vermehrt wird. Damit sind aber manche nicht unwesentliche Uebelstände in Kauf genommen. Vor allen Dingen ist die Wegschaffung der Abbrände bedeutend erschwert, weil diese bei den Röstöfen nicht mehr so von den noch brennenden Kiesen geschieden liegen. Beim Durcharbeiten der Abbrände durch die Roste oder Sturzlöcher muss die Arbeitsöffnung zu lange aufstehen, Eindringen von überschüssiger Luft, Aufsteigen von Staub, Entweichen von schwefeliger Säure, Unbequemlichkeit für die Arbeiter, sind unvermeidlich.

Hunts
Röstöfen.

Bei dem bis jetzt wenig angewendeten Kiesofen von W. Hunt, liegt die Idee zu Grunde, die Kiesbeschickung auf dem langgestreckten Rost allmählich nach Massgabe der fortschreitenden Röstung fortzubewegen und weiter nach hinten zu schieben, so dass sie sich mit der nachfolgenden Beschickung nicht vermischt und zuletzt, als Abbrände am äussersten Ende des Rostes angelangt, in einen Schacht stürzt, aus dem sie dann von unten gezogen werden. Fünf Arbeitsthüren in einer Reihe dienen zum Vorwärtsschaffen der Kiese, aber die übrigen lästigen Arbeiten mit der Brechstange u. s. w. bleiben nach wie vor unverändert.

Muffelöfen.

Bei der Unmöglichkeit, feine Kiesabgänge sowie sandartige Kiese oder sonst zu wenig zusammenhängende auf dem Rost oder in Schachtöfen zu behandeln, hat man sich häufig der „Muffelöfen“, d. h. einer Art Röstöfen bedient, bei denen die Kiese auf geschlossener von unten geheizter Sohle liegen. Sie müssen also mit Brennstoff betrieben werden. Wenn die Hitze gehörig wirken soll, so dürfen die Kiese eine Schicht von nicht mehr als 8 bis 10 Centim. bilden, die Sohle muss daher der Fläche nach um so grösser sein. In Belgien ist dieselbe langgestreckt bei 30 bis 40 Quadr.-Met. Fläche. Die durch eine Oeffnung im Gewölbe eingetragene Beschickung wird wie bei Hunt's Ofen von Viertelstunde zu Viertelstunde weitergeschafft, dabei gewendet, bis sie durchgeröstet am hintern Ende durch ein Sturzloch in den Kühlraum unter dem Boden fällt. — Man röstet täglich in 6 bis 8 Beschickungen 5000 Kilogramm Kies. Der Brennstoffaufwand bei den Muffelöfen ist immer beträchtlich. Eine französische Fabrik, welche in 24 Stunden 12800 Kilogramm Kiese röstete, verbrauchte dazu 5600 Kilogramm Steinkohle, also jährlich in 300 Arbeitstagen über 1½ Millionen Kilogramm, während die Kiese doch ihrer Natur nach eigentlich keinen Brennstoff bedürfen*).

Die gewöhnlichen Muffelöfen dieser Art sind als unzweckmässig anerkannt; man zieht es mehr und mehr vor, Kiesabgang etc. mit Thon gemacht in Röstöfen mit den Stücken zu brennen.

*) Nach Rieqlès braucht man in den Fabriken, welche die Kiese des Departement du Gard verarbeiten, auf 10000 Kilogramm derselben 1550 bis 1580 Kilogramm Kohle, wobei jedoch die groben Kiese in Röstöfen ohne, und nur der Abgang in Muffeln bei, Steinkohle geheizt werden.

Mit dem Muffelofen von Spence für kupferhaltige Kiese ist der Gedanke, jede Röstpost im Ofen zu halten bis zur möglichsten Austreibung des Schwefels, aber so, dass sie von den später eingetragenen gehörig geschieden bleibt, bis zur völlig methodischen Arbeit ausgebildet, durch welche es gelingt, den Schwefel bis auf 2 Proc. auszubringen. — Man wirft die Kiese durch ein Rätter, die groben Stücke werden in Röstöfen oder Kilns verarbeitet, der Abgang im Muffelofen, Fig. 88 u. 89.

Fig. 88.

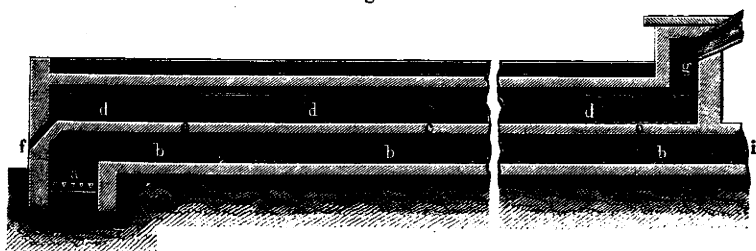


Fig. 89.



Die mit Pfeilern gestützte Sohle *cc* scheidet den Arbeitsraum oder Heerd *d*, *d*... von den Zügen *bb*, der darunterliegenden Feuerung *a*; sie münden unter der ganzen Erstreckung der Sohle herlaufend bei *i* in einen nach dem Kamin führenden Fuchs. Die Röstposten werden durch die Thür *e* an dem der Feuerung entgegengesetzten Ende des Ofens, also am kühleren Theil auf den Heerd *dd* eingebracht; sie sollen eine Schicht von 5 bis 8 Centim. Dicke bilden und dem Umfang nach nicht mehr betragen, als dass sie eben den Abstand zweier aufeinander folgender Arbeitsöffnungen *e*, *e'*...*e''* einnehmen. Diese dienen zum Umkrücken und Weiter-schaffen, sind aber inzwischen geschlossen. Während die Hitze von unten wirkt, geht ein durch *f* eintretender Luftstrom über das Erz, die gebildete schweflige Säure nebst dem Rest der Luft entweicht durch den Kanal *g*.

Nach einer bestimmten Zeit, die nach der Natur des Erzes zu bemessen ist, gewöhnlich nach Ablauf einer Stunde, schafft man die nunmehr in Röstung gekommene Erzpost eine Stelle weiter vor die zweite Arbeitsthür *e'* und beschickt den freigewordenen Raum mit einer frischen

Spence's
Ofen.

Post. So rückt man von Stunde zu Stunde um eine Stelle vor, in immer heissere Strecken des Heerdes, bis die erste Post nach 12 Stunden die Stelle bei der Arbeitsthür *e''* erreicht, von wo sie abgeröstet durch *f* entfernt wird. Im Lauf der Arbeit ist mithin die Ofensohle mit 12 verschiedenen Erzposten in ebenso vielen Stadien der Röstung bedeckt, von denen jede zwölfmal ihren Platz wechselt; so oft eine abgeröstete Post beif ausgezogen ist, rücken sämmtliche Posten um eine Stelle vor und kommt eine frische Beschickung bei *e* hinzu. — Manche Erze bedürfen längere Zeit und bleiben bis zwei Stunden jedesmal ruhen, so dass die Röstzeit dann 24 Stunden dauert.

Das Rationelle dieses Verfahrens lässt sich nicht in Abrede stellen; es genügt nicht nur den Eingangs aufgestellten Bedingungen, dass die ungerösteten, die halbgerösteten Erze und die Abbrände unvermengt bleiben, es gewährt auch eine sehr vollständige Abtreibung des Schwefels, indem jede Erzpost eben dann die heisseste Stelle erreicht, wo sie nur noch die am schwersten abscheidbaren Antheile enthält, und schmiegt sich leichter der wechselnden Natur des zu röstenden Materials an als die gewöhnliche Art zu rösten, insofern bei gemischten Erzen jede Gattung auf dem Weg durch den Ofen zuletzt die Bedingungen findet, unter denen sie sich zersetzt. Ein in der Natur der Sache liegender grosser Aufwand an Arbeit, sowie die sehr unbequeme Länge der Spence'schen Oefen von wenigstens 15 Metern, sind ihrer Verbreitung nicht eben förderlich. In den Kupferhütten von Swansea in Wales hat man sie jedoch (in Concurrenz mit der folgenden Einrichtung von Gerstenhöfer) eingeführt, aber auf eine Länge von etwa 10 Metern beschränkt. Man rückt dort mit der Beschickung von 500 Kilogr. Kupfererz alle zwei Stunden vor; sie wird nach 12 Stunden als Garrost ausgezogen. Man röstet in 24 Stunden 6000 Kilogr. Erz. Aus 1000 Kilogr. (im Werth von 4 Schilling) erzeugt man, mit 2 Schilling $1\frac{1}{2}$ Pence Röstkosten, um 36 Schilling Schwefelsäure.

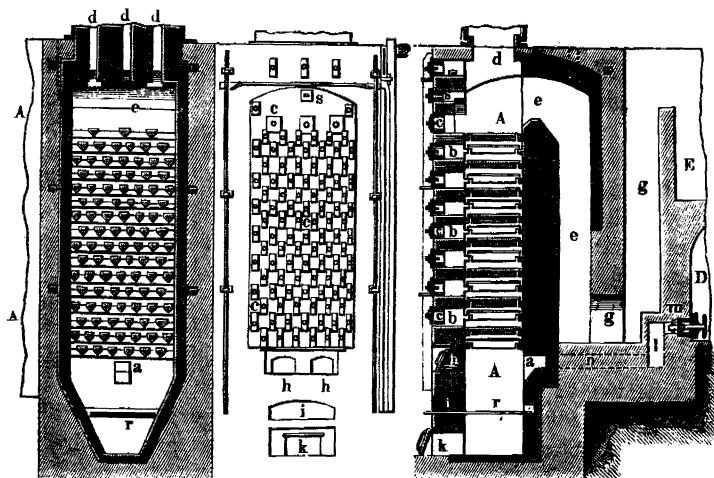
Gersten-
höfer's
Ofen.

Ein von Gerstenhöfer in Freiberg angegebener Kiesbrenner hat die äussere Form eines Schachtofens, ist aber mit einer Reihe von übereinanderliegenden Sohlen versehen, auf denen das Erz von Stufe zu Stufe niedergehend allmählich abgeröstet wird und zwar ohne Anwendung von Brennstoff. Die Sohlen sind aus einer Reihe nebeneinanderliegender Bänke mit Schlitzten oder Zwischenräumen nach Art eines Rostes und in der Weise übereinander eingebaut, dass die Zwischenräume jeder obern Sohle gerade senkrecht über den Bänken der nächst tieferliegenden zu stehen kommen. Das Erz wird in Form von Schliech auf der Gicht des Ofens durch Zubringewalzen stetig der obern Sohle zugeführt, von wo es auf die übrigen Sohlen niedergeht und endlich abgeröstet am Fuss ausgezogen wird. Ein Gebläse giebt die zum Rösten erforderliche Luft unter schwacher Pressung und treibt sie nach Umständen kalt oder geheizt in den Ofen. Die Einzelheiten sind aus der Fig. 90 ersichtlich.

Der aus einem eisernen Kasten auf der Gicht des Ofens kommende

Kiesschlich fällt von den Schüttwalzen oder Zubringern durch die drei Spalten *d, d, d* im Deckengewölbe auf die 16 übereinander stehenden durch- Gersten-
höfer's
Ofen.

Fig. 87.



brochenen Sohlen mit abwechselnd 6 und 7 Bänken jede aus feuerfestem Thon in den Röstraum *A, A*. Das Röstgut rutscht von Sohle zu Sohle abwärts; am Grund des Ofens kommt es abgeröstet an und wird bei *k* von Zeit zu Zeit in untergestellte Karren ausgezogen. Umgekehrt ist die Richtung des Windes; er tritt von der Windleitung in den Windkasten *m* mit Ventil, durch *l* und *n* unterhalb der tiefsten Sohle bei *a* in den Ofen und geht durch die Zwischenräume der Bänke aufwärts. Der unverbrennliche Theil der Luft und die schweflige Säure sammeln sich über den Sohlen unter dem Gewölbe, um ihren Weg durch den Fuchs *ee* und den Kanal *gg* nach der Flugstaubkammer *E* zu nehmen, von wo sie, nachdem sich der Staub abgesetzt, in die Schwefelsäurekammer ziehen. In der Brustwand des Ofens sind von Sohle zu Sohle reihenweise kleine Oeffnungen *c* und *bb* zum Beobachten des Ganges der Arbeit angebracht. Sie sind mit gusseisernen Büchsen verschlossen, mit einer mit Thonpfropfen verschliessbaren Durchbohrung im Vorderblatt; *s* ist eine grössere Raumöffnung.

Beim Ingangsetzen eines neuen Ofens setzt man für die Dauer dieser Vorbereitung einen Rost *r* ein und feuert durch die sonst geschlossenen Oeffnungen *h, h* und *i* bis zur beginnenden Weissgluth der Wände, worauf man den Zubringer in Bewegung setzt und nach Beginn der Röstung die Producte noch eine Zeitlang ins Freie durch die Esse lässt, bis sie hinreichend rein und frei von Gasen aus dem Brennstoff kommen.

Der Gang der Röstung hängt zumeist von dem Verhältniss der zugeführten Luft zu dem durchgesetzten Erz ab, 100 Ctr. gewöhnlich in 24 Stunden, wozu durchschnittlich 8 bis 9 Kilogramm. Luft in der Minute

erforderlich sind. Bei dieser Beschickung ist die höchste der Weissgluth nahe Temperatur ziemlich in der Mitte des Ofens und geht nach oben in schwache Rothgluth über, während in der untersten Region gar keine Gluth sichtbar ist. Mit steigendem Luftzutritt rückt die Gluth aufwärts und umgekehrt. Bei leichtröstendem Material wendet man kalte Luft an, bei strengröstendem heisse; durch den Temperaturgrad auf den man sie erhitzt gewinnt man einen regelnden Einfluss auf den Gang der Röstung.

Die sehr sinnreiche Einrichtung von Gerstenhöfer, die wie es scheint eine Zukunft hat und dazu beitragen dürfte, die Frage von der Verbindung der metallurgischen Röstung der Erze mit der Schwefelsäurefabrikation zur Lösung zu bringen, enthält namentlich zwei Schwierigkeiten. Die eine ist die Haltbarkeit der thönernen Bänke, die sich wohl gern durchgeben oder springen (man soll aus diesem Grunde drei Wochen lang bei neuen Oefen langsam anfeuern, ehe man Beschickung aufgiebt); die andere ist die grosse Menge Flugstaub, die unaufhörlich alle Durchgänge zu verlegen droht, und ein häufiges lästiges Aufräumen der Kanäle u. s. f. erfordert. Die Zwischenräume zwischen den Bänken müssen alle drei Stunden, der Kanal nach der Flugkammer alle drei Tage gereinigt werden.

Ausbringen
aus den
Kiesen.

Die Leistung der Kiesöfen ist durch denjenigen Betrag vom Schwefelgehalt der Kiese bestimmt, den sie nutzbar machen. Der aus den Kiesen ausgetriebene Schwefel, d. h. der Unterschied des Schwefelgehaltes der Kiese und der Abbrände, ist keineswegs eins und dasselbe mit dem nutzbar gemachten. Die Angaben über die Leistung der Kiesöfen sind nun insofern unverlässlich, als sie bald von dem einen, bald von dem anderen Werth ausgehen. — In den Okerhütten am Harze waren 1857 in Betrieb 16 Kilns (S. 306), welche in jenem Jahr 32000 Ctr. Kies verösteten; es erfolgten daraus (aus der erzeugten Schwefelsäure berechnet) 5584 Ctr. Schwefel, oder 17 Proc. — Zu Risle in Belgien, wo man Kiese in Stücken und Schlieche (jene in Rost-, diese in Muffelöfen) verarbeitet, stellte sich das Ergebniss wie folgt:

Schwefelgehalt der		Gewicht der Abbrände	Ausgetriebener Schwefel
Kiese	Abbrände		
Stücke . . 47,6 Proc.	6,6 Proc.	70,8 Proc.	42,9 Proc.
Schliech . 39,7 "	14,9 "	62,7 "	30,3 "

Im viermonatlichen Betrieb gaben 100 Gew.-Thle. Kies in Stücken 129 bis 140 Gew.-Thle. Schwefelsäure, in Schliech 80 bis 86 Gew.-Thle. Die Schliechöfen arbeiten also mit sehr grossem Nachtheil. Die in 10 Monaten verarbeiteten 924000 Kilogramm Kies in Stücken und 819000 Kilo-

gramm in Schliech gaben im Mittel 37 Proc. Schwefel aus, während die erzeugte Schwefelsäure nur 30 Proc. Schwefel entspricht; es sind daher 7 Proc. verloren gegangen (Schubarth).

Das Brennen der Kiese liefert neben den Bestandtheilen der Luft wohl niemals blosse schweflige Säure; man sieht mit den Gasen von allem Anfang und während der ganzen Dauer der Röstung weisse Nebel sich erheben und weggehen. Sehr reichlich ist die Entwicklung dieser Dämpfe unter andern in dem Ofen von Spence, S. 311, beobachtet. Es ist dies wasserfreie Schwefelsäure (SO_3), deren Entstehung eine doppelte sein kann. Entweder ist dieser Körper aus der Zersetzung von schwefelsaurem Eisenoxyd in der Hitze entstanden, oder er ist ein Product der Einwirkung von glühendem Eisenoxyd auf schweflige Säure, wie sie Wöhler beobachtete. In den eisernen Verbindungsröhren zwischen den Kiln's und der Kammer sammelt sich flüssige, violett gefärbte Schwefelsäure (Knocke), die ihrem Ursprung nach wohl hierhergehört. — Auch arsenikalische Dämpfe gehen mit der schwefligen Säure weg. In dem Kanal für die Ableitung der letzteren nach den Kammern der Muldenerhütte zu Freiburg fand man Krystalle aus gleichen Atomen Schwefelsäure und arseniger Säure (Reich).

Auftreten
von wasser-
freier
Schwefel-
säure.

Die Kiesbrenner entwickeln mehr Hitze als die Schwefelbrenner, sie müssen daher mit langen Leitungen versehen und nicht zu nahe bei den Apparaten für die Schwefelsäurebildung aufgestellt werden; zweckmässig ist es, die Gase dadurch abzukühlen, dass man sie zum Concentriren der Schwefelsäure (wie in der Umgegend von Namur) oder zum Abdampfen und Trocknen benutzt.

Die Bleikammern.

Den S. 286 ff. dargelegten Grundsätzen zufolge hat die Fabrikation der Schwefelsäure das Eigenthümliche und Erschwerende, dass die dabei betheiligten Körper nur in Gasform zusammengebracht werden können, mithin in einem Zustande, in dem sie schwer einschliessbar sind und ein Volum von sehr bedeutendem Umfang einnehmen. Man hat daher sehr ausgedehnte Räume nothwendig, in welchen die Reaction sich vollzieht. Das Material zu diesen sogenannten Kammern muss möglichst billig, leicht zu beschaffen und ohne Schwierigkeit gasdicht herzustellen sein. Wenn schon diese Forderungen die Wahl des Stoffes zu den Kammern sehr beschränken, so geschieht dies noch vielmehr durch den weiteren Umstand, dass in den Kammern starke Säuren, Salpeter-, Salpeterige-, Untersalpetersäure und Schwefelsäure, in einer Mischung und die letzteren namentlich in einer Concentration thätig sind, welches nur wenige Körper widerstehen.

Material,
verschie-
denes.

Man hat, namentlich in der letzten Zeit, eine Menge von Materialien für diese Anwendung versucht, Schieferplatten, geschmolzenen

Material; Basalt, Glas, Steinzeug, Zeiodelith, Guttapercha, aber mit so ungünstigem Erfolg, dass die Praxis keinen Augenblick von den seit dem ersten Anfang zu Schwefelsäurekammern angewendeten Material, dem Bleiblech, abgekommen ist.

Der Basalt und die ihm ähnlichen Gesteine schmelzen bei mässiger Rothglühhitze zu einem schwarzen Glas. Daraus gegossene Tafeln sind von Leyland, gewöhnliche gegossene Spiegeltafeln in Rahmen von Föhrenholz, die Fugen mit Harzkitt gedichtet, von Wilson empfohlen worden. — Zeiodelith ist der etwas bombastische Name, den man einem Gemenge von 19 Gew.-Thln. Schwefel mit 42 Gew.-Thln. Glaspulver (auch wohl Sand, Granitpulver etc.) gegeben hat. Es schmilzt bei etwa 120° C. und soll in $\frac{1}{2}$ Zoll starken Platten verwendet werden (Simon). Eine Art Steinzeug, auf der innern Seite stark verglast mit Zeiodelith als Kitt gedichtet, schlugen Leyland und Deacon vor. — Wenn auch einige dieser Materialien billiger zu stehen kommen wie Bleiblech, so liegen doch in der Schwierigkeit, um nicht zu sagen Unmöglichkeit, die Fugen auf die Dauer gasdicht zu halten, in der Masse dieser Fugen und in dem meist geringen Widerstand gegen chemische Einflüsse, einleuchtende Gründe gegen ihre Einführung in die Praxis vor. Nur ein Material bietet neben dem Blei in seinem Verhalten die Möglichkeit zur Umgehung von gekitteten Fugen, dies ist die Guttapercha, welche ausserdem in dem geringern specif. Gew., also für gleiche Fläche und Stärke viel geringern Materialaufwande, einen Vorzug vor dem Blei besitzt. Dieser Vorzug wird jedoch dadurch mehr als aufgehoben, dass die Guttapercha bei der Temperatur der Kammern etwas erweicht und dann von den salpetrigen Dämpfen stark angegriffen wird, während das Blei, obwohl nicht vollkommen beständig gegen den Angriff der Säuren, doch nur sehr allmählich erst nach jahrelangem Betriebe, dem Angriff der Agentien in den Kammern unterliegt. Zwei gleich grosse Platten von Blei und Guttapercha von 8,2 Centim. Länge und 5,2 Centim. Breite wogen jene 165 Grm., diese 36 Grm. Acht Tage lang jenem Angriff in einer Bleikammer überlassen, hatte die erstere 2 Grm. oder 1,2 Proc., die Guttaperchaplatte 2,8 Grm. oder 7,8 Proc. an Gewicht verloren. Danach würde 1 Quadr.-Meter Blei 38,7 Kilogrm., 1 Quadr.-Met. Guttapercha 8,5 Kilogrm. wiegen, in acht Tagen der erstere 469 Grm., der andere 657 Grm. verlieren. Mit anderen Worten, eine gleiche Fläche Guttapercha ist zwar $4\frac{1}{2}$ mal leichter als Blei, wird aber $6\frac{1}{2}$ mal schneller angegriffen (Krafft).

Blei. Das Blei ist demnach das einzig praktisch brauchbare Material und es kann sich nur um die Frage handeln, welcher Sorte der Vorzug zu geben ist. Calvert und Johnson verglichen zu dem Ende das chemisch reine Blei mit gewöhnlichem käuflichen Blei und dem reinern, sogenannten Jungferblei. Die Analyse der beiden letzten Sorten ergab:

	Gewöhnliches Blei	Jungfern- Blei
Blei	98,82	99,21
Zinn	0,39	0,01
Eisen	0,36	0,32
Kupfer	0,40	0,44
Zink	Spur	Spur
	<hr/> 99,97	<hr/> 99,98

Blei.

Aus diesen verschiedenen Bleisorten gewalzte Platten, bei 18° bis 20° C. zehn Tage lang in 16 Litern reiner Schwefelsäure verschiedener Stärke behandelt, verloren folgende Gewichtsmengen:

Dichtigkeit der Säure	Chemisch reines Blei	Jungfern- blei	Gewöhnliches Blei
66° B.	201,7 Grm.	134,0 Grm.	67,70 Grm.
60° B.	19,7 "	16,5 "	8,35 "
56° B.	16,2 "	10,3 "	5,55 "
50° B.	6,8 "	4,3 "	2,17 "

Dieselben Bleisorten wie vorher bei 40° bis 50° C. in unmittelbar aus den Bleikammern entnommene Schwefelsäure fünfzehn Tage lang gelegt, hatten an ihrem Gewicht eingeblüsst:

	Chemisch reines Blei	Jungfern- blei	Gewöhnliches Blei
Erster Versuch . . .	55,0 Grm.	50,8 Grm.	49,8 Grm.
Zweiter " . . .	57,9 "	54,7 "	51,9 "

Diese Beobachtungen führen zu dem Schluss, dass die Stärke des Angriffs der Schwefelsäure gegen Blei jeder Sorte, nicht sowohl von der Reinheit als von der Concentration der Säure bestimmt wird; sowie dass das Blei von Schwefelsäure jeder Art um so stärker angegriffen wird, je reiner es ist. Chemisch reines Blei wurde dreimal stärker als käufliches angegriffen; Säure von 66° B. löste 30mal mehr Blei jeder Art, als Säure von 50° B. — Der chemische Angriff der Säuren ist indessen nicht der einzige Feind des Bleies. Die Erfahrung, dass Bleiterrassen (Pouillet, die Bleikugeln von Munition (Vaillant), Stereotypfeln (Dubois), Blei von Hafenbauten (Audoint) u. dergl. m. von verschiedenen Insecten oder deren Larven durchbohrt werden, namentlich aus der Familie der Coleopteren oder Hartflügler (Dumeril), erstreckt sich auch auf die Bleikammern. Nach den im Elsass, in Schöningen und anderen Orten gemachten Erfahrungen scheinen die Insecten vom Holz der Zimmerung auszugehen. Fleissige Nachsicht ist unerlässlich.

Das Walzblei für Schwefelsäurekammern wird in Tafeln von 5 Fuss Breite und beträchtlicher Länge und in verschiedener Stärke (das dünnere von etwa 3 Millim. oder 36 Kilogramm auf 1 Meter) für den Handel angefertigt. Immerhin kann man die Kammern nicht anders, als aus einer grössern

Löthen der
Kammern.

Löthen der
Kammern.

Anzahl Platten zusammensetzen und die natürliche Folge davon sind Fugen in grosser Ausdehnung, deren Verbindung und Dichtung eine Hauptfrage bei der Errichtung der Schwefelsäurekammern ist. Man begreift, dass Kitten den sauren Dämpfen gegenüber ein sehr schlechter Behelf und dass die sonst wohlgebrauchte Löthung mit Legirungen aus Zinn und Blei nicht viel besser entsprechen kann. Zinnhaltiges Loth ist namentlich in der Wärme ziemlich zu Bruch geneigt, die Berührung zweier Metalle verschiedener Natur bewirkt nachtheilige elektro-chemische Zustände, die den Angriff der chemischen Agentien gegen das Loth, der ohnehin stärker ist als gegen Blei, noch unterstützen; man gebraucht bei Löthungen der Art das Kolophonium, welches leicht undichte Stellen verdeckt: dies sind die Nachtheile, denen man bei gewöhnlichem Loth ausgesetzt wäre. Durch die Erfindung von Desbassayns de Richemont, Bleiplatten mit Blei zu löthen, ist man seit lange dieser Uebelstände überhoben. Man bedient sich zu dieser Löthung nicht des Löthkolbens, sondern einer Flamme und zwar einer sehr heissen Flamme. Man erzeugt sie mittelst einer Art Knallgas aus Wasserstoff und atmosphärischer Luft, giebt ihr eine Länge von $1\frac{1}{2}$ bis 2 Decim., und stellt sie so, dass sie nicht oxydirend wirkt. Richtet man die stechende Spitze dieser Flamme gegen die Fuge zweier zusammengestossenen Bleiplatten, so werden die Kanten an einer sehr eng umschriebenen Stelle, aber an dieser fast augenblicklich schmelzen und in einanderfliessen, die Fuge wird sich schliessen, im Mass als man auf diese Weise vorrückt. Der Sicherheit halber lässt man aber Blei von einem in die Flamme gehaltenen Streifen in dichtgereihten Tropfen auf die geschlossene Fuge niederfallen, so dass sie zugleich an Stärke im Blei gewinnt. Es ist dann alles vollkommen wie aus einem Stück. Das Mundstück des Löthapparates ist so, dass sich die Gase erst dicht vor der Mündung mischen und nicht zurückbrennen können. Es ist ferner nothwendig, die Platten auf einer ebenen Unterlage dicht zusammenzustossen und die zu löthenden Kanten vor der Arbeit blank zu schaben, damit das herabtropfende Blei gut haftet. Auch senkrechte oder stehende Fugen können auf diese Weise ausgeführt werden, aber die Arbeit erfordert mehr Geschicklichkeit, ist doppelt so zeitraubend und darum viel kostspieliger. Ein gewandter und geübter Arbeiter löthet in 1 Stunde 20 Meter Fugen und darüber.

Zu den Vortheilen des Bleies gehört noch der, dass es, wenn die Kammern endlich unbrauchbar geworden, als altes Blei sehr gut und zwar viel besser im Handel bezahlt wird, als die übrigen Materialien im alten Zustand.

Es leuchtet ein, dass Kammern von Blei, deren Decken allein von 10 Ctr. bis 150 und 200 Ctr. wiegen, bei einer Stärke von 3 Millim. sich nicht selbst tragen können. Die Bleikammern werden daher durchaus in einem gezimmerten Gerüste aus Ständern, Riegeln und Schwellen errichtet und darin mittelst Lappen von Bleiblech be-

au der
Kammern.

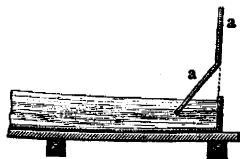
festigt, die man an die Wände und Decken anlöthet und auf die Balken Bau. festnagelt.

Man beginnt mit dem Legen des Bodens auf einer Unterlage von Brettern, dann folgen die Seitenwände, zuletzt kommt die Decke. Um das Löthen von stehenden Fugen thunlichst zu vermeiden, löthet man auch die Seitenwände in Strecken von etwa sechs Blechbreiten liegend auf dem Boden zusammen, legt dann die Ständer in den erforderlichen Abständen darauf, befestigt sie mit den Lappen, hebt das Ganze mit dem Hebgeschirr auf und fügt die Ständer an Ort und Stelle ein. So hat man nur wenige stehende Fugen nachzuholen.

Für die im Laufe des Betriebes vorzunehmenden Reparaturen ist vorzusehen, dass die Löthfugen nicht von den Ständern und Schwellen bedeckt, sondern frei und zugänglich zwischen denselben zu liegen kommen.

Es giebt zwei verschiedene Arten der Aufstellung der Bleikammern. Man macht sie entweder, wie dies besonders früher gebräuchlich war, aus zwei für sich bestehenden Theilen, dem obern Theil und dem Bodenstück; oder wie dies neuerdings gewöhnlicher, der Boden ist mit dem Uebrigen und den Seitenwänden zu einem Ganzen verlöthet. Im ersten Fall bildet der Boden mit seinen aufgebogenen Rändern ein grosses flaches Becken oder eine Art Pfanne, welche etwas weiter ist als der obere Theil, so dass die unteren Kanten der Seitenwände freihängend in die in der Pfanne enthaltene Flüssigkeit eintauchen und ein hydraulischer gasdichter Schluss entsteht. An dem überstehenden Rande des Bodenstücks kann dann die Säure an jeder beliebigen Stelle abgelassen und ihr Stand ersehen werden. Im andern Fall, wenn der Boden angelöthet ist, müssen die Seitenwände zu dem gleichen Zweck an einigen Stellen wenigstens eingebogen sein, wie Fig. 91 bei *aa* zeigt. Statt dessen setzt man auch wohl Röhren ein, welche die Säure der Kammer in Töpfe ergiessen, aus denen der Stand im Innern versehen werden und die Säure weiter ablassen werden kann.

Fig. 91.



Zu dem nöthigen Zubehör jeder Kammer gehören noch (abgesehen von einigen kleineren Vorrichtungen zur Beobachtung des Gangs, wovon weiter unten) die Röhren zur Zu- und Ableitung der Gase, von gehöriger

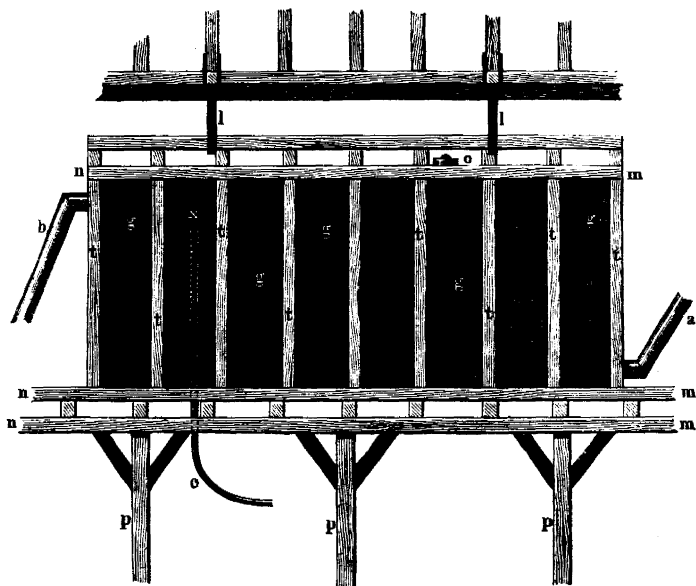
Weite, zehn bis zwanzig Zoll. Das vom Schwefel- oder Kiesofen kommende Zuleitungsrohr ist, wie oben bemerkt, von Gusseisen, die folgenden, wie alle Ableitungsrohre, von Blei. Die Zuleitungsrohre münden von oben, die Ableitungsrohre von unten ein. Ferner gehören hierher die Röhrenleitung, die die Dampfstrahlen zur Kammer führen; für kleinere Kammern ist ein Dampfrohr, für grosse sind drei genügend. Man führte sie früher durch den Boden oder innerhalb der weiten Gaszuleitungsrohren ein, heutzutage lieber in der Nähe der Decke vertheilt. Endlich ist es zweckmässig, in der Decke jeder Kammer ein Mannloch anzubrin-

Zubehör.

Zubehör.

gen mit hydraulischem Schluss. Die fertige Kammer gewährt nun ein Bild wie Fig. 92: *gg* die Bleiwand, *tt* sind die Ständer, *mn* die Schwel-

Fig. 92.



len, die oben mit den Eisenbändern *ll* im Dachstuhl aufgehängt, *p* die Tragsäulen; *b* ist das Zu- und *a* das Ableitungsrohr für die Gase, *c* das Dampfrohr, *x* dessen Mündung, *o* das Mannloch.

Zur Beobachtung des Zustandes der Kammer und des Ganges der Schwefelsäurebildung sind einige weitere Vorrichtungen nöthig. Eingekittete Glastafeln dienen dazu, die Farbe der Gase sichtbar zu machen. Man hat solche in der Kammer selbst an zwei gegenüberstehenden Wänden in der verlängerten Richtung des einfallenden Lichtes, aber die nebelartige Beschaffenheit der mit den Gasen gemischten Dämpfe lässt bei der Dicke der Schicht nicht mehr hinreichend Licht durch. Zweckmässiger sind solche Schaufenster daher in dem Rohr angebracht, durch welches die Dämpfe aus der Kammer heraustreten.

Bei jeder gut eingerichteten Kammer sind eine Anzahl Thermometer in verschiedenen Höhen und verschiedenen Punkten der Länge in die Wände eingeschoben, zur Beurtheilung der Temperatur und Vertheilung der Wärme. Ebenso zweckmässig ist es, aber nicht so allgemein gebräuchlich, an verschiedenen Stellen grössere, etwa 4 Centim. weite, mit Stöpseln aus Steinzeug verschliessbare Oeffnungen anzubringen. Sie dienen dazu, die Spannung der Gase zu prüfen und nach der Art wie die Stöpsel an der innern Fläche sich mit verdichteten Dämpfen beschlagen, die Thätigkeit im Innern zu beurtheilen.

Am wichtigsten ist das Probenehmen und die dazu bestimmten Einrichtungen. Wenn die Untersuchung der Probe Schlüsse auf Gang und Stand des Processes zulassen soll, so muss die Probe selbstverständlich von derjenigen Säure entnommen sein, die sich gerade in dem Zeitpunkt bildet, in welchem der Process beurtheilt werden soll, d. h. man muss zu jeder Zeit mit Sicherheit eine Probe von derjenigen Säure ziehen können, wie im Augenblick niedergeschlagen wird („Tropfsäure“). Die unmittelbar gebildete Schwefelsäure fällt aber theils im Innern der Kammer aus den Gasen verdichtet zu Boden, theils schlägt sie sich an den Wänden nieder, wo sie einen Beschlag bildet, der sich sammelt und nach unten abrinnt. — Zu diesem Probenehmen sind an manchen Orten, in der Höhe von 1 Meter vom Boden etwa, sogenannte „Tische“, d. h. Bleiplatten von ungefähr 6 Decim. Länge und 4 Decim. Breite mit aufgebogenem Rand aufgestellt, welche einen Theil der sich niederschlagenden Säure sammeln und mittelst eines Bleirohres durch die Wand nach aussen führen. In den kleinen Kammern genügt je ein Tisch, in den grossen sind der Länge nach gewöhnlich drei aufgestellt. Viel zweckmässiger ist die Einrichtung, welche Fig. 93 von der Innenseite, Fig. 94 von der Aussenseite der Kammer darstellt. An den betreffenden Stellen ist an der Innenfläche der Kammerwand ein Streifen Bleiblech *d* in Form einer Krippe oder Rinne angelöthet, welcher einen Theil der herabrinrenden Säure auffängt. Diese Säure läuft durch ein Loch *b* am Tiefpunkt nach aussen und durch das Rohr *c* auf den Boden der Kanne *a* stetig ab, die sich dadurch allmählich anfüllt bis zum Ueberlaufen. Das Uebergelaufene sammelt sich in dem Untersatz *g*, worin die Kanne aufgestellt ist und läuft von da ebenso stetig durch ein zweites Loch in die Kammer zurück. In Folge dieser

Fig. 93.

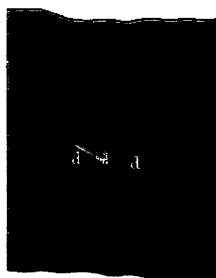


Fig. 94.



Anordnung enthält die Kanne stets nur frische verdichtete Tropfsäure, deren Dichte durch das darin ein- für allemal schwimmende Aräometer *f* angezeigt wird.

In englischen Fabriken findet man die Bleikammern mehrentheils ohne alle Bedeckung im Freien aufgestellt zur Ersparung des Kammerbaues.

Schutz gegen Wetter.

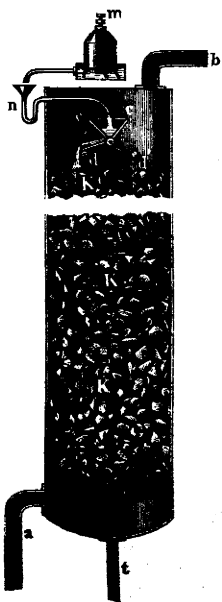
Bei dem grossen und nachtheiligen Einfluss, den Temperaturwechsel, Regen, Schnee, Wind u. dergl. mehr auf den Gang des Processes nehmen, kann diese Aufstellung nicht wohl zweckmässig genannt werden, aber sie hat sich durch die Erfahrung bei dem Inselklima des Landes, welches starke Temperaturwechsel, Winterfröste und Schneefall nur in sehr beschränktem Masse zulässt, als

zulässig erwiesen. Auf dem Continent dagegen ist es unerlässlich, namentlich in Deutschland und den nördlicheren Ländern, die Kammern in besondere Gebäude unter Dach und Fach aufzustellen. Versuche des Gegentheils sind überall fehlgeschlagen und führten nur dahin, die Leitung der Kammern ins Unmögliche zu erschweren.

Apparat zur Wiedergewinnung der salpetrigen Dämpfe.

Bei früheren Gelegenheiten, namentlich (S. 298) sowie bei dem Abschnitte über die Materialien ist nachgewiesen worden, dass die Salpetergase nach dem Abschluss der Schwefelsäurebildung in dem Stickstoff und dem Rest der Kammergase vertheilt mit fortgehen. Ebenso ist die Beobachtung von Gay-Lussac daselbst erwähnt, dass die salpetrigen Dämpfe von Schwefelsäure einer gewissen Stärke (60° B. = 1,72 specif. Gew.) und darüber, aufgelöst und durch Waschen der Gase mittelst solcher Säure grossentheils wiedergewonnen werden können. Gay-Lussac hat seiner Zeit ein Patent auf ein darauf begründ-

Fig. 95.



Gay-Lussac's
Apparat.

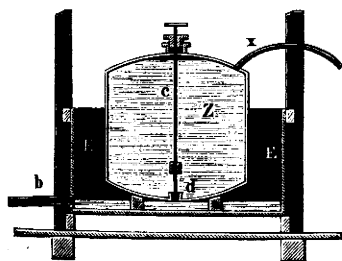
detes Verfahren genommen, welches vielfach Eingang in die Praxis gefunden hat.

Der gewöhnliche Gay-Lussac'sche Apparat gründet sich auf das in ähnlichen Fällen häufig angewendete Verfahren, z. B. bei Scrubbers für Leuchtgas, die absorbirende Flüssigkeit in einer durch Zertheilung des Stromes sehr ausgedehnten Oberfläche den entgegenströmenden Gasen darzubieten. Zu dem Ende lässt man die als Regen ausspritzende oder breit ausgegossene Säure durch eine bis 10 Met. hohe, 1,5 Met. weite Säule von Kokes (oder ein ähnliches der Säure widerstehendes Material) langsam niedergehen, während die Gase in aufsteigender Richtung ihren Weg durch die Zwischenräume nehmen. Die Kokesäule K, Fig. 95, aus größeren Stücken, ruht auf einem Rost r. Die aus der Kammer kommenden Gase treten aus dem Rohr a unter diesen Rost und ziehen, nachdem sie die Kokesäule durchströmt, am oberen Theil durch das Rohr b ab. Die absorbirende Schwefelsäure fliesst aus einem sogenannten Mariotte'schen Gefäss m durch das heberförmige Rohr n auf die Wippe c, einem aus zwei Abtheilungen bestehenden, um den Punkt s beweglichen Bleitrog. Er ist so angebracht, dass sich stets nur eine Abtheilung unter dem Zuflussrohr befindet; ist diese voll, so kippt die Wippe durch das Uebergewicht nach derselben Seite um, legt sich gegen den Stift d' und giesst ihren

Inhalt auf die Kokes. Zu gleicher Zeit gelangt die andere Abtheilung unter die zufließende Säure, es wiederholt sich dasselbe Spiel nach der andern Seite, wobei sich die Wippe dann auf den Stift *d* legt u. s. f. Auf diese Art wird die Säure abwechselnd links und rechts in breitem Strom über die Kokes ausgegossen und vertheilt. Nach dem Durchgang durch die Kokes, wobei sie die salpetrigen Dämpfe aufnimmt, sammelt sie sich in dem Raum unter dem Rost *r* im gewölbten Boden des Bleithurms und fließt durch das Rohr *t* ab. Ein Fenster in dem Rohr *b* dient zur Beurtheilung der Farbe der Gase, welche nicht mehr roth sein dürfen, wenn die Absorption gut von statten geht. Das erwähnte Mariotte'sche Gefäß ist das

Gay-Lussac's
Apparat.

Fig. 96.

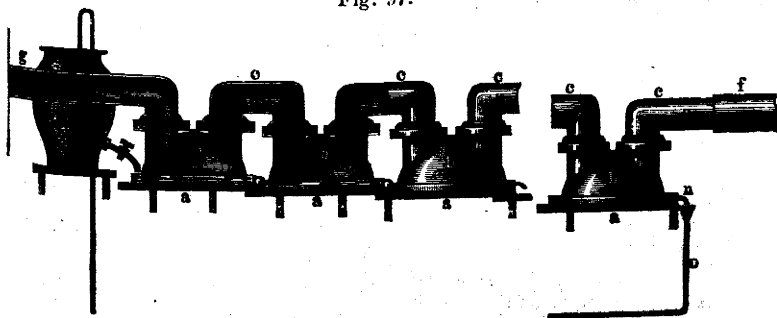


nämliche wie bei den Oellampen mit Sturzgefäß. Der kleinere Behälter *Z* (Fig. 96) ist mit der Mündung nach unten in einen offenen Bleiuntersatz *E* so aufgestellt, dass diese Mündung in die daselbst befindliche Schwefelsäure eintaucht. Es kann daher vorerst aus *Z* nichts ausfließen. Sowie aber die Säure aus *E* durch das Rohr *b* auf den Kokethurm abläuft, sinkt der Spiegel in *E*, die Mündung von *Z* wird frei, es treten einige Luftblasen ein und Säure fließt so lange aus, bis der anfängliche Stand und die Sperrung der Mündung von *Z* wieder eingetreten. — Das Ventil *d* mit der durch die Stopfbüchse gehenden Ventilstange *c* dient zum Schliessen der Oeffnung von *Z*, während dieser Behälter durch das Rohr *x* gefüllt wird.

Der Kokethurm ist nicht die einzige Form der Vorrichtungen zur Wiedergewinnung der salpetrigen Dämpfe. Andere haben ähnliche aber mit Glaskugeln oder Steinzeugkruken gefüllte Thürme, die mit Schwefelsäure überrieselt werden. — Bei Kuhnheim in Berlin dient dazu ein

Kuhn-
heim's
Apparat.

Fig. 97.



rende Säure ihnen entgegenströmt. Jedes Steinzeuggefäß besteht aus dem Untersatz *a* und der darin umgestülpten Glocke *b* mit je zwei Hälsen zur Aufnahme der knieförmigen Verbindungsröhre *c*. Aus dem Gefäß *d* fließt die Säure in den Untersatz des ersten Steinzeuggefäßes und da diese terrassenartig aufgestellt sind, von da in die zweite und so nach und nach in jede folgende, bis sie zuletzt durch das Rohr *o* abläuft. Zu gleicher Zeit strömen die Gase aus dem Rohr *f* in die Steinzeugapparate, durch die Verbindungsröhren *c*, *c* und entweichen endlich durch das Rohr *g*. Kleine Ausgüsse *n* vermitteln den Uebergang der Säure von jedem Untersatz in den nächsten. Diese Vorrichtung bedingt zwar weniger Reibung, stört also auch den Zug weniger, aber sie gewährt auch weniger vollkommene Berührung der Gase mit der Säure und deshalb wohl weniger vollständige Absorption der salpetrigen Dämpfe.

Verdichtungs- und Entwässerungsapparate.

Die Wirksamkeit des Gay-Lussac'schen und der ähnlichen Apparate hängt davon ab, dass die zur Absorption der salpetrigen Dämpfe bestimmte Schwefelsäure keine geringere Stärke als von dem bezeichneten Grad besitzt. Die aus den Kammern entweichenden Gase führen jedoch noch

Fig. 98.

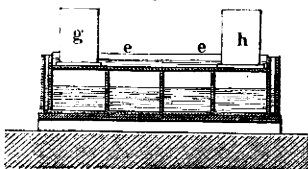
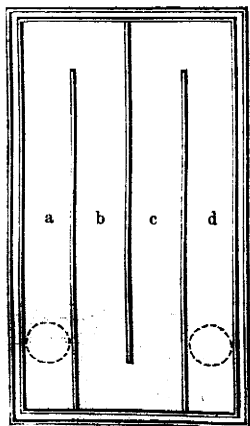


Fig. 99.



viel Wasserdampf mit sich. Indem die Schwefelsäure diesen begierig aufnimmt, verdünnt sie sich und wird zur Absorption der salpetrigen Dämpfe ungeschickt. Es ist daher von Wichtigkeit jene Gase vor der Einführung in den Gay-Lussac'schen Apparat möglichst von Wasser zu befreien. Man pflegt zu dem Ende zwischen den Gay-Lussac'schen Apparat und die Kammer einen mit Schwefelsäure gefüllten Kasten Fig. 98 und Fig. 99 einzuschalten, über deren Oberfläche die Gase im Zickzack streichen. Die durch *h* eintretenden Gase gehen nacheinander durch die 4 Abtheilungen *a*, *b*, *c*, *d*, welche durch die Zwischenwände gebildet werden und ziehen durch *h* nach dem Gay-Lussac'schen Apparate ab. Durch Aufgiessen von Wasser auf den Deckel *ee* und durch Circulation desselben zwischen den Ausserwänden, werden die durchstreichenden Gase ausserdem zur Förderung des Zweckes noch abgekühlt.

Auch wo kein Gay-Lussac'scher Apparat vorhanden ist, pflegt man ähnliche Apparate anzuwenden um den abziehenden Gasen die letzten Antheile unverdichteter Schwefelsäure zu entziehen. Man füllt sie dann mit verdünnter Schwefelsäure oder mit blossem Wasser.

Einige wenden zur Absorption der salpetrigen Dämpfe statt Schwefelsäure blosses Wasser an und lassen die Gase durch eine Reihe damit gefüllter grosser Woulff'scher Flaschen hindurchstreichen. Nach dem System von Kuhlmann sind es 30 solcher Flaschen, aber nur die ersten zehn mit Wasser, die nächsten zehn mit der Lösung gefüllt, die sich in den letzten zehn Flaschen bildet, worin sich Wasser mit gemahlenem Whiterit (natürlichem kohlen-sauren Baryt) befindet. Die salpetrigen Dämpfe verwandeln diesen in salpetersauren Baryt; in der mittlern Abtheilung dient dieser zum Auffangen etwa den Gasen beigemischter Schwefelsäure, welche sich als schwefelsaurer Baryt (sogenanntes *blanc fix*) niederschlägt; die vordersten zehn Flaschen dienen nur zum Verdichten der salpetrigen Dämpfe als Salpetersäure.

Kuhlmann's
Apparat.

Obwohl man sehr erheblich an Salpeter mittelst der in Rede stehenden Apparate namentlich des Gay-Lussac'schen erspart, so hat man ihn doch nicht überall eingeführt, ja im Gegentheil an vielen Orten wieder verlassen. Es rührt dies von mehreren Ursachen her: 1. Man erhält selten mehr als die Hälfte der Salpetergase zurück. 2. Billiger Preis des Chilesalpeters. 3. Viele Sodafabrikanten machen gar keine Schwefelsäure zum Verkauf, sondern verbrauchen sie zu schwefelsaurem Natron, wozu sie nicht concentrirt zu sein braucht; sie müssten also die Säure von der erforderlichen Stärke eigens herstellen, wozu man sich ungern entschliesst. 4. Jene Apparate wirken hemmend auf den Zug der Kammern und darum leicht erschwerend auf die Leitung des Betriebes. 5. Bei Anwendung von Kiesen sind die Gase zu verdünnt mit Luft und Stickstoff und verdichten sich nicht leicht. 6. Ein Theil der Salpeterdämpfe ist als Stickoxydul (NO) vorhanden, welches unter keinen Umständen verdichtet wird. — Aus 3. und 6. erklärt sich die geringe Ausbeute von selbst.

Werth des
Gay-Lussac'schen
etc. Apparates,

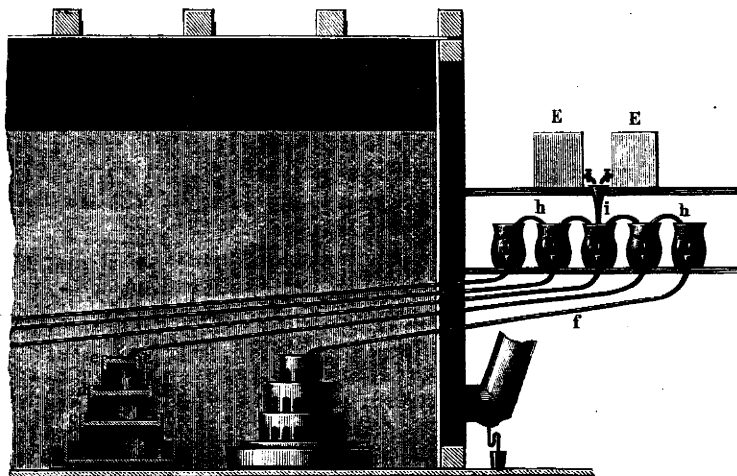
Wo man die Salpeterdämpfe mit Schwefelsäure den entweichenden Gasen entzieht, geschieht dies, um sie aufs Neue in der Schwefelsäurefabrikation zu gebrauchen. Sie werden daher, so wie sie beim Ausgang gewonnen worden, von vorn wieder in den Betrieb eingeführt. Dazu dient vortrefflich die Eigenschaft der mit salpetrigen Dämpfen geschwängerten Schwefelsäure, die aufgeschluckten Dämpfe in Berührung von schwefliger Säure wieder herzugeben unter Entwicklung von Stickoxyd. Man hat daher besondere Apparate, wo die schweflige Säure aus den Brennern, ehe sie in die Kammer tritt, erst mit jener salpetrigen Schwefelsäure zusammengebracht wird. Sie haben entweder dieselbe Einrichtung wie die Kokethürme, wo dann durch das Rohr *a* Fig. 95 die schweflige Säure eintritt. Oder sie haben die Form Fig. 100 (s. f. S.) von einer sehr kleinen Bleikammer von nur wenigen Cubikmetern. Aus einem darüber stehenden (am besten Mariotte'schen) Gefäss läuft die Säure im gleichmässigen Strahle aus dem Rohr *e* in den Trichter mit Heberrohr *d* ein. Die Pritschen *a, a* dienen dazu, die herabrinne-
nde Säure auszubreiten, im Fall aufzuhalten und in ausgedehnte

Entwickelung der darin aufgenommenen Dämpfe.

Steinzeugschalen, die stufenweise ineinander gestellt werden. Aus den Vorrathgefässen *E, E* gelangt die Salpetersäure zunächst durch das

Speisung
mit flüssiger
Salpeter-
säure.

Fig. 102.



Trichterrohr *i* in die Steinflaschen *h h* und von diesen durch die Röhren *f* auf die treppenförmigen Steinzeugapparate. Diese bestehen aus flachen Schalen mit weit unter dem Boden verlängerten Seitenwänden, welche ausgeschnitten sind und als Füsse dienen. Aus den Röhren *f, f* läuft die Salpetersäure auf die oberste kleinste Schale *ee*, von da über den Rand derselben in die nächste tiefere und grössere *dd*, dann nach *cc* und zuletzt in die unterste ohne Füsse *bb*. Auf diesem Weg hinlänglich zersetzt und fast ganz in Schwefelsäure verwandelt, verbreitet sich der Zufluss über den Boden der Bleikammer. Um diesen noch mehr zu schützen hält man ihn mit einer Schichte Schwefelsäure bedeckt.

Die Kammersysteme.

Nach der im Vorhergehenden gegebenen Uebersicht über die Materialien und die Einrichtungen im Einzelnen, die bei der fabrikmässigen Gewinnung der Schwefelsäure vorkommen, hat es nun keine Schwierigkeit mehr, ihr Zusammenwirken und den Betrieb in seinem Zusammenhange nach den verschiedenen Formen zu begreifen, wie sie sich in der Praxis ausgebildet haben und neben einander bestehen. In der That giebt es dem angewendeten Material nach viererlei Schwefelsäurebetriebe:

1. Aus Rohschwefel. 2. Aus Kiesen (Zinkblende etc.), von denen jeder wieder begründet sein kann auf Anwendung von:

a. flüssiger, fertiger Salpetersäure. b. einem Gemenge von Salpeter mit Schwefelsäure.

Bei dem Betrieb mit Kies werden die salpetrigen Dämpfe selten anders als durch die Zersetzung von Salpeter mit Schwefelsäure in den Kiesofen beschafft. Bei dem Betrieb mit Rohschwefel behält man diesen Weg ebenfalls bei, soweit man sich kleinerer Brenner bedient; wo man dagegen Brenner der grössern Gattung (statt mehrerer kleineren z. B.) anwendet, ist es rathsamer, die salpetrigen Dämpfe nicht aus jener Mischung, sondern aus flüssiger Salpetersäure zu erzeugen. In grossen Brennern, so wollen erfahrene Praktiker gefunden haben, soll sich ein Theil der entwickelten Salpetersäure wegen zu hoher Temperatur in Stickoxydul verwandeln und dadurch dem Process verloren gehen.

Innerhalb jeder dieser vier Hauptformen bestehen aber wieder zahlreiche Abweichungen in der Anordnung der einzelnen Theile zu einem Ganzen, in Zuziehung oder Weglassung der Hilfsapparate, sowie in den Rollen, welche den einzelnen Kammern zugewiesen werden.

In den ersten Zeiten bestand der ganze Apparat aus einer einzigen Kammer mit dem zugehörigen Ofen zur Entwicklung der schwefligen Säure und der salpetrigen Dämpfe und besteht in dieser einfachen Form noch heut zu Tage z. B. in der Umgegend von Namur fort, wo noch sehr viele Fabriken bei Kiesbetrieb nur mit einer einzigen grossen Kammer von 1300 bis 2400 Cub.-Met. Inhalt arbeiten. Man fand jedoch alsbald, dass es Vortheil bringen müsse, den Process der Schwefelsäurebildung aus der schwefligen Säure, seiner Einleitung (Reaction der Salpetersäure und salpetrigen Dämpfe gegen die schweflige Säure), seiner Durchführung (Reaction des Stickoxyds als wesentlichster Act) und seiner Vollendung (Niederschlagung der letzten Antheile schwefliger Säure) nach, in mehreren Kammern zu vertheilen. Denn die Bedingungen sind in diesen drei Stadien des Processes keineswegs ganz dieselben, verschiedene Bedingungen erfordern aber auch abweichende Handhabung und Leitung und diesen Verschiedenheiten lässt sich in getrennten Kammern ungleich leichter und sicherer genügen, als in einer einzigen. Man fing daher an, mit mehreren mit einander verbundenen Kammern zugleich zu arbeiten, die in ihrer Wirksamkeit ineinandergreifen und sich ergänzen; man ging von der Einzelkammer zu dem „*Kammersystem*“ über. Ein weiterer wichtiger Vortheil des Systems gegenüber der einzelnen Kammer liegt ausserdem darin, dass die Gase bei dem Uebergang von einer Kammer in die andere gezwungen werden, sich inniger zu mischen, wozu die Einzelkammer keine Gelegenheit bot.

Die nächst einfachste Form von Systemen, die sich aus der ursprünglichen einfachen Kammer entwickelte, bestand darin, dass man diese als „*grosse Kammer*“ beibehielt und ihr zwei kleinere Kammern, etwa vom 10ten bis 15ten Theil des Inhaltes der grossen beifügte, in der Regel in der Ordnung, dass die grosse Kammer vorausgeht und die beiden kleinen folgten. Andere stellten die grosse Kammer in die Mitte zwischen die

Einfache
Kammern.

Dreikam-
mersystem.

beiden kleinen Kammern; an noch anderen Orten, wie auf den Okerhütten, behielt man die kleine Kammer als erste des Systems und die darauf folgende grosse Kammer als zweite bei, setzte aber an die Stelle der dritten Kammer einen langgestreckten Kanal mit verhältnissmässig kleinem Querschnitt. Dieser Kanal hat die Länge der Hauptkammer oder etwas darüber, auf den Okerhütten z. B. 33 Met. Länge bei 1 Met. Höhe und 2 Met. Breite.

Bei diesen dreigliedrigen Systemen, welche sowohl für den Betrieb mit Rohschwefel als mit Kies gebraucht werden, ist vorausgesetzt, dass die salpetrigen Dämpfe durch Zersetzen von Salpeter mit Schwefelsäure im Schwefel- (Kies-) Ofen beschafft werden.

Wo der Betrieb im Gegentheil auf die Einführung flüssiger Salpetersäure begründet ist, muss das System dieser Methode entsprechend angepasst werden. Es ist alsdann eine Kammer zur vorläufigen Zersetzung der Salpetersäure (tambour nitrificateur der Franzosen), S. 296, einzuschalten, worin diese Säure in salpetrige Dämpfe durch die schweflige Säure zersetzt und für die Bleiwände unschädlich gemacht wird. Man giebt dieser neuen Kammer gewöhnlich noch eine zweite ebenso grosse Kammer bei, worin sich die Zersetzung der Salpetersäure vollendet (tambour denitrificateur der Franzosen). Es versteht sich von selbst, dass diese Kammern den Anfang des Systems bilden, d. h. zwischen dem Ofen für die Entwicklung der schwefligen Säure und den eigentlichen Bleikammern stehen müssen. Das System ist damit auf vier bis fünf Glieder angewachsen.

System für
Anwendung
flüssiger
Salpeter-
säure.

In vielen Schwefelsäurefabriken ist nun die Wiedergewinnung der salpetrigen Dämpfe mittelst Schwefelsäure (S. 322) im Gebrauch. Es tritt alsdann zu dem System noch der Gay-Lussac'sche oder ein dem ähnlicher Apparat und zugleich eine weitere kleine Kammer von der S. 326 beschriebenen Einrichtung hinzu, worin die aufgenommenen salpetrigen Dämpfe aus der Schwefelsäure des Gay-Lussac'schen Apparates frei gemacht und wieder in den Betrieb eingeführt werden. Die Glieder des Systems sind damit auf fünf bis sechs gestiegen.

Nach der Kuhlmann'schen Einrichtung treten die aus dem Kiesbrenner kommenden Gase in eine trockene Vorkammer, S. 303, worin sie sich kühlen und durch Absetzen von Flugstaub reinigen. Damit könnte das System auf sieben Glieder kommen, doch besteht es (durch Wegfall einer der kleineren Kammern) mit der trocknen Vorkammer nur aus sechs.

Ausnahmsweise, wie in der Kuhnheim'schen Fabrik bei Berlin, hat man es versucht, vor die letzte Kammer eine ganz mit Koke gefüllte einzuschalten zum Behuf einer noch innigern Mischung der Gase.

Sämmtliche Glieder eines Systems stehen durch Bleiröhren von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{3}{4}$ Met. Weite in Verbindung, welche das Gas- und Dampfmenge aus jeder Kammer unten ab- und in die nächste von oben einführen. Damit aber jenes Gemenge sich regelmässig fortbewegt, muss nothwendig durch

Zug der
Systeme.

das ganze System ein ununterbrochener Zug unterhalten werden. Die Triebkraft dieses Zuges kann aus verschiedenen Quellen herkommen. Sie ist zunächst durch die Stellung der Schwefel- oder Kiesbrenner, nicht unter 7 Met. in senkrechtem Abstand unter den Kammern, ferner durch die Verdichtung eines grossen Theils der Gase und Dämpfe zu einem kleinen Volum flüssiger Schwefelsäure, also durch starke Volumverminderung der auf einander reagirenden Körper bedingt; endlich von der Wirksamkeit eines am Ende des Systems angebrachten weiten (1 bis $1\frac{1}{2}$ Met.) über Dach geführten Bleirohrs, welches die Stelle des Kamins vertritt. In diesem Kaminrohr ist die Vorrichtung zur Regulirung des Zugs angebracht. Sie besteht gewöhnlich in einer Erweiterung des Rohres auf den doppelten Querschnitt, darin ist quer eine Bleiplatte mit etwa zwanzig runden Ausschnitten eingezogen. Indem man eine grössere oder geringere Anzahl dieser Oeffnungen schliesst oder frei lässt, kann man den Gasstrom auf das gewünschte Mass einstellen. Wo Kammern mit Kokes, Gay-Lussac'sche Apparate und dergl. vorhanden sind, zehrt die damit unvermeidliche Reibung der Gase einen grossen Theil der Zugkraft auf. Man ist dann genöthigt, zur Ergänzung der gewöhnlichen unzureichend gewordenen Hilfsmittel des Zugs das System mit einem der grossen Fabrikamine in Verbindung zu setzen, oder den Zug an einer passenden Stelle durch einen in der Axe der Gasleitungsrohre ausströmenden Dampfstrahl zu beleben. Insofern der Zug die Menge der atmosphärischen Luft bedingt, welche in einer gegebenen Zeit durch das System geht, und auf dieses Mengenverhältniss sowie auf die Geschwindigkeit der Bewegung der Gase überhaupt sehr viel ankommt, ist es von grosser Wichtigkeit, volle Gewalt über den Zug zu behalten. Die Verbindung mit stark ziehenden Kaminen und dergl. kann daher leicht misslich werden, wie schon die Erwägung an die Hand giebt, dass der Druck im Innern der Kammer und der der Atmosphäre vom Gleichgewicht nach der Erfahrung nur ganz schwach abweichen dürfen.

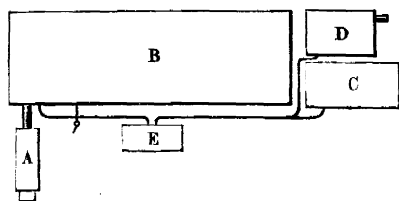
Circulation
der Schwefelsäure.

Insoweit die einzelnen Kammern unter nicht völlig gleichen Bedingungen arbeiten, ist auch die niedergeschlagene Säure, die sich am Boden ansammelt, von ungleicher Beschaffenheit: in der grossen Kammer ist sie am stärksten und bei gutem Gang der Arbeit ganz oder fast frei von schwefliger Säure und Salpetersäure; in der hintern ist sie merklich schwächer, frei von schwefliger Säure, aber salpetersäurehaltig; ebenso ist dies der Fall bei den Kammern zur Zersetzung der Salpetersäure, wo man diese statt des Gemisches von Salpeter mit Schwefelsäure anwendet. Die Ausgleichung dieser Verschiedenheiten, also die Verstärkung der schwächeren Säure auf den gehörigen Grad, sowie ihre Befreiung von Salpetersäure geschieht durch eine planmässige Circulation der flüssigen Säure am Boden der Kammern. Diese Circulation, nicht weniger von Bedeutung, als der regelmässige Zug der Gase, ist in dem Sinne wirksam, dass die Säure aus allen Nebenkammern, welchen Weg sie auch im Einzelnen je nach der besondern Betriebsform genommen haben mag, zuletzt stets in die

Hauptkammer sich ergiesst. Nur von dieser Hauptkammer wird die fabricirte Säure zum weitem Gebrauch abgelassen.

Der innere Zusammenhang der einzelnen Theile eines Systems lässt sich natürlich nicht willkürlich abändern, wie man auch bei der äussern Anordnung der Aus-

Fig. 103.



nutzung der Räumlichkeit der Gebäude Rechnung getragen haben mag. Die folgenden Beispiele werden genügen, die am häufigsten vorkommenden Arten der Aufstellung der Systeme näher darzulegen.

Fig. 103 stellt ein einfaches System für den Betrieb mit Rohschwefel und Zersetzung von Salpeter im Schwefelofen dar, aus drei Kammern: *A* der Brenner für Rohschwefel, *E* der Dampfkessel, *B* die grosse, *C* die mittlere kleine Kammer, *D* die kleine Kammer am Ende, mit folgenden Grössenverhältnissen in Metern:

	Länge	Breite	Höhe	Inhalt
Grosse Kammer . . .	21,6	6,8	5,0 =	734,4
Mittlere kleine Kammer.	7,0	3,2	2,9 =	65,0
Letzte Kammer . . .	4,9	3,2	2,9 =	45,5
				<hr/> 844,9 Cub.-Met.

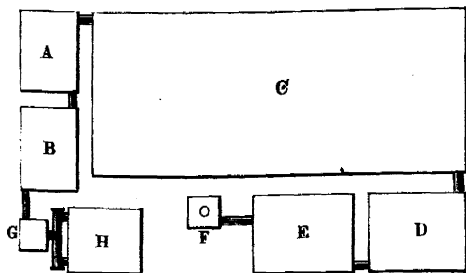
Bei einem andern ähnlichen System derselben Betriebsart ergab das Ausmass:

	Länge	Breite	Höhe	Inhalt
Grosse Kammer . . .	22,7	6,8	5,5 =	864,1
Zweite „ . . .	6,7	3,5	3,3 =	76,8
Hinterste „ . . .	5,4	3,3	3,3 =	58,2
				<hr/> 999,1 Cub.-Met.

Beide gehören also noch nicht zu den grössten Systemen.

Der Schwefelsäureapparat nach französischem System, Fig. 104, ist

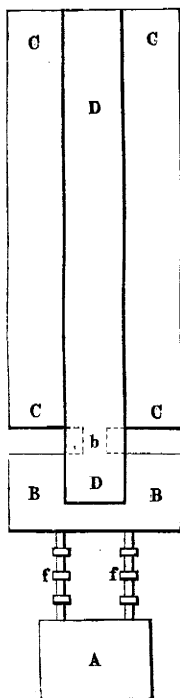
Fig. 104.



für Rohschwefel und den Betrieb mit flüssiger Salpetersäure eingerichtet. Er umfasst neben fünf Kammern den Gay-Lussac'schen Apparat nebst Zubehör, ist also siebengliedrig. *A* ist die Kammer mit den Treppengefässen, in welche die Salpetersäure eingebracht wird; *B* die Hilfskammer (denitrificateur),

worin sich die Zersetzung der Salpetersäure durch die schweflige Säure fortsetzt und vollendet; *C* die grosse Kammer, worin das aus den vorher-

Fig. 105.



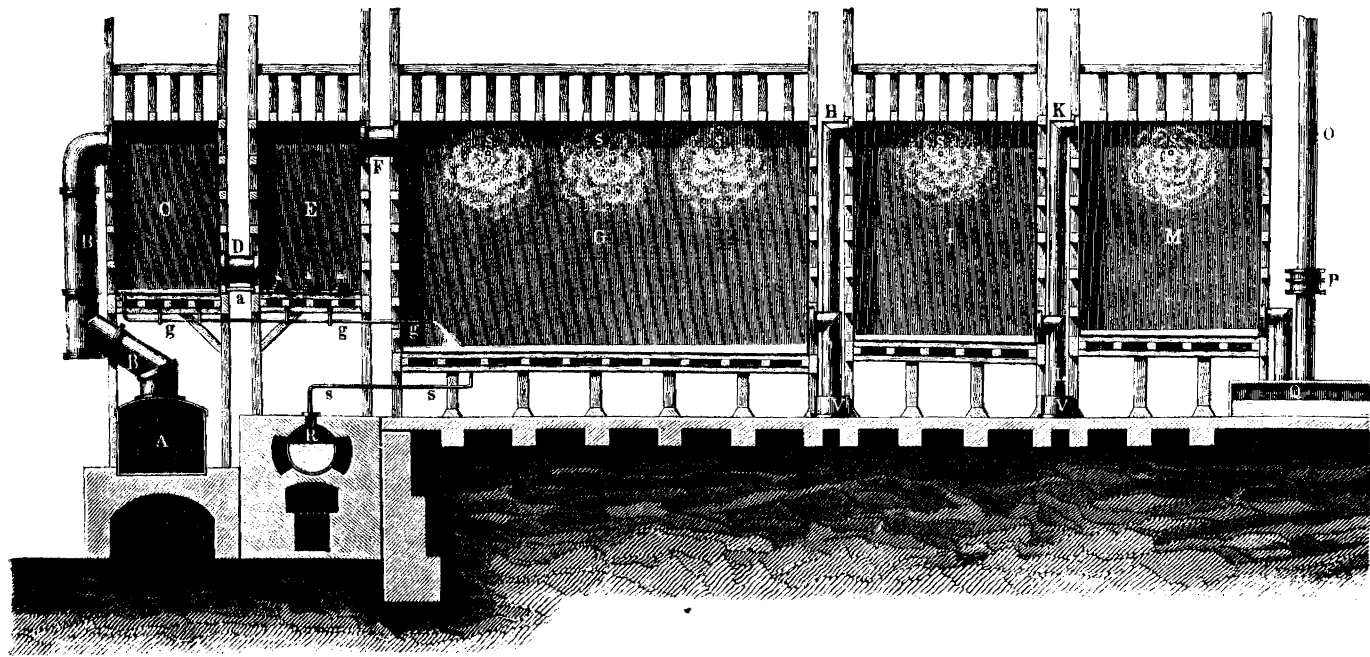
gehenden Kammern kommende Stickoxyd und die schweflige Säure aufeinander wirken; *D* und *E* die beiden hintersten Kammern zum endlichen Abschluss des Processes und zur Verdichtung der von den Gasen mitgeführten Säure. *F* ist der Gay-Lussac'sche mit Koke gefüllte Apparat zur Wiedergewinnung der salpetrigen Dämpfe, *G* die (Fig. 100 abgebildete) Vorrichtung, worin die aus *F* kommende Schwefelsäure dem aus dem Ofen *H* aufsteigenden Strom von schwefliger Säure dargeboten wird, zur Entwicklung der aufgenommenen Dämpfe als Stickoxyd. Der Ofen *H* ist aus zwei Rohschwefelbrennern zusammengesetzt, die zugleich zur Dampfentwicklung dienen (S. 302). — Die beiden Vorkammern *A* und *B* halten je gegen 100 Cub.-Met., die grosse Kammer gegen 2000 Cub.-Met., die beiden hinteren *D* und *E* je 170 Cub.-Met., das ganze System mithin an dritthalb tausend Cubikmeter.

Auf den Hütten an der Oker im Harze hat man dreigliedrige Systeme, Fig. 105. *A* sind die aus den Kilns S. 306 zusammengesetzten Röstöfen für die Kiese, worin zugleich der Salpeter mit Schwefelsäure zersetzt wird. Die gemischten Gase gehen durch die beiden langen 20zölligen gusseisernen Verbindungsrohre, von denen jedes zweien Kilns gemeinschaftlich ist, zuerst nach der Vorkammer *B*, dann durch *b* in die sehr geräumige Hauptkammer *C* und zuletzt durch die darüber liegende lange in Form eines Kanals (S. 329) errichtete Hinterkammer *D*, *D* von wo sie nach aussen entweichen. Die Grössenverhältnisse sind die folgenden in Metern:

Vorkammer . .	3,2	5,8	3,5 = 65 Cub.-Met.
Grosse Kammer	32,6	7,0	3,5 = 799 "
Kanal . . .	36,2	2,3	1,0 = 84 "
<hr/>			
948 Cub.-Met.			

Was die innere Einrichtung der Bleikammersysteme in ihrem Zusammenhang betrifft, so mag diese zuerst an einem solchen ohne den Gay-Lussac'schen Apparat, Fig. 106 a. f. S., erläutert werden. Dieses System ist für den Betrieb mit flüssiger Salpetersäure und Rohschwefel auf eine tägliche Erzeugung von 150 bis 200 Ctr. Schwefelsäure eingerichtet. *E* ist die Kammer mit den treppenförmig aufgestellten Gefässen

Fig. 106.

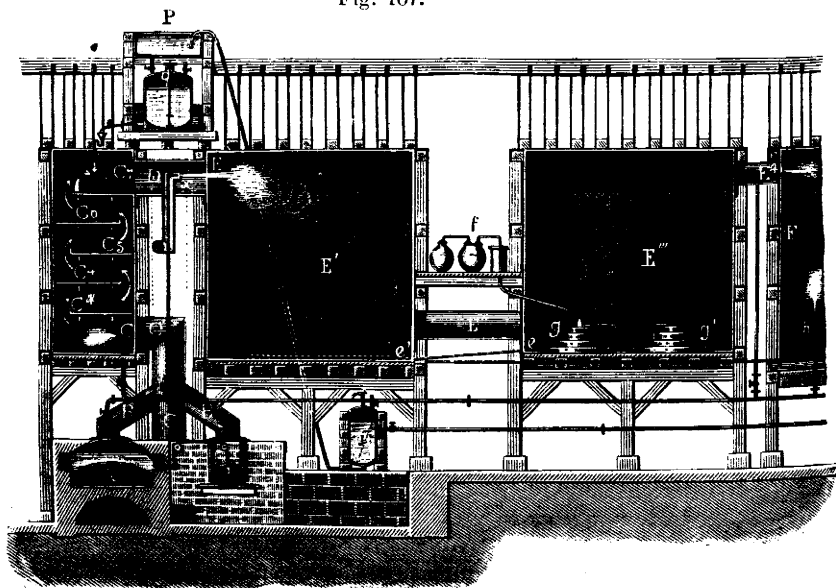


Innere Ein-
richtung der
Systeme.

zur Zersetzung der von aussen zugeführten flüssigen Salpetersäure mittelst der durchströmenden schwefeligen Säure. Die entstandene salpetersäurehaltige Schwefelsäure fliesst von da durch das Rohr *u* nach der vordersten tieferstehenden Kammer *C* (Denitrificateur), worin die Zersetzung der Salpetersäure unter dem Einfluss des unmittelbar vom Schwefelbrenner *A* herkommenden Gasstromes sich vollendet, der hier noch seinen vollen Gehalt an schwefeliger Säure und höhere Temperatur besitzt.

Alle in beiden Vorkammern gebildete Schwefelsäure fliesst von *C* durch das Rohr *g* nach der grossen Kammer *G* ab; ebenso die Säure, die in den beiden hinteren Kammern *I* und *M* zur Verdichtung gelangt. — Der Schwefelbrenner *A* ist 3 Met. hoch bei 16 Quadr.-Met. Sohlenfläche. Der durch die Verbrennung des Schwefels darin erzeugte Gasstrom steigt durch das 1 Met. weite gusseiserne Rohr *B* — welches um einen hinreichenden Zug zu geben $7\frac{1}{2}$ Met. hoch ist — zur Kammer *C* auf, geht von da durch das weite Rohr *D* nach *E*, von *E* durch ein eben solches Rohr *F* unter der Decke in die grosse Kammer. Am entgegengesetzten Ende derselben werden die Gase durch *H* nach *I* und durch die Rohre *L* und *K* nach der letzten Kammer *M* übergeführt, aus welcher sie endlich durch das Zugrohr *O* entweichen. Die Verbindungsröhren zwischen den aufeinanderfolgenden Kammern sind von Blei und $\frac{3}{4}$ Meter weit. Die bei-

Fig. 107.



den hintersten *H* und *K* sind mit den Verdichtungsgefässen *V*, *V'*, das Zugrohr *O* mit dem grössern Verdichter *Q* verbunden. Die Erweite-

nung *P* dieses Zugrohres enthält die Vorrichtung zum Reguliren des Zugs S. 330. *R* ist der Dampfkessel, *ss* die Röhrenleitung zur Vertheilung des Dampfes in den drei hinteren Kammern. Die Grössenverhältnisse der fünf Kammern sind die folgenden in Metern:

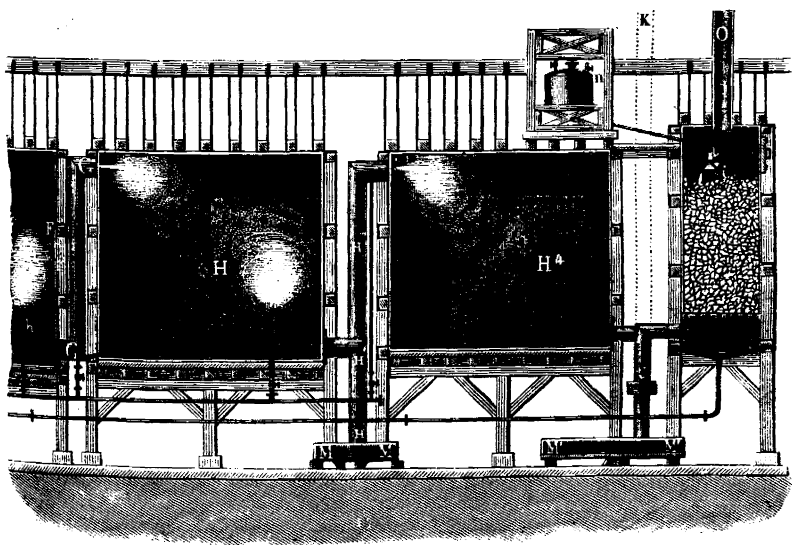
Innere Einrichtung der Systeme.

		Breite	Höhe	Länge	
Erste Vorkammer	<i>E</i> ...	3,2	5,2	6 = 100	Cub.-Met.
Zweite	" <i>C</i> ...	3,2	5,0	6 = 96	"
Grosse Kammer	<i>G</i> ...	13,0	6,5	25 = 2112,5	"
Vorletzte	" <i>I</i> ...	5,5	6,3	7 = 242,5	"
Letzte	" <i>M</i> ...	5,5	6,0	7 = 231	"
					2782 Cub.-Met.

Die Figuren 107 und 108 geben eine Uebersicht der innern Einrichtung eines Systems nach Payen zur Fabrikation mit Rohschwefel und flüssiger Salpetersäure, aber mit dem Gay-Lussac'schen Apparat nebst Zubehör.

Von den beiden Schwefelbrennern ist der eine *A* zugleich Dampfkessel-fernung; *a* ist die Schieberthür zur Regulirung des Luftzutrittes. Die Gase aus dem Rohre *B*, *B* vereinigen sich in dem doppelt soweitigen Rohre *C*, welches sie in das Kammersystem führt. *E'''* ist die Kammer, in welche die Sal-

Fig. 108.



petersäure aus den Steinflaschen *f* unmittelbar in den staffelförmig aufgestellten Gefässen *g* und *g'* zugeleitet wird; *E'* ist der Denitrificator, *E''* das

Innere Ein-
richtung der
Systeme.

Verbindungsrohr für die Gase ee' für die gebildete Schwefelsäure. Die Kammern E' und E'' zur Zersetzung der Salpetersäure, sowie die folgenden drei, nämlich die grosse Kammer F und die beiden Hinterkammern H und H' mit den Verbindungsrohren E^4 , G , G' , H , H' , H'' und J , nebst den Refrigeratoren M und M' , und den Dampfzöhen h , h sind ganz von der Einrichtung und Bestimmung wie in dem vorher beschriebenen System. Die Dampfzöhen x und die von oben in die Kammern mündenden, sind in der Axe der weiten Gaszöhre angebracht, um mittelst der durch die engen Oeffnungen ausströmenden Dampfstrahlen dem Zug diejenige Kraft zu ersetzen, die er beim Durchgang durch den Kokeapparat verliert, der den Schluss des Systems macht. Die Gase treten aus der hintersten Kammer H^4 , nachdem sie durch M' zum Behuf der Entwässerung über Schwefelsäure gegangen, in diesen Gay-Lussac'schen Apparat durch das Rohr J in den Raum J' und nachdem sie die Kokesäule durchstrichen in das Essenzrohr O ins Freie. Die zur Aufnahme der salpetrigen Dämpfe bestimmte Schwefelsäure von 62° bis 64° B. fliesst aus dem Mariotte'schen Gefäss n durch das Rohr l auf die Wippe i und nachdem sie die Kokesäule durchrieselt und sich unter derselben gesammelt, durch ein langes Rohr nach dem vordern Ende des Systems. Zunächst gelangt sie dort in einen geschlossenen Behälter J'' neben dem Schwefelofen, der lediglich dazu dient, sie mittelst Dampfdruck über die Decke der den Anfang des Systems bildenden kleinen Vorkammer zu heben, in welcher die aufgesaugten salpetrigen Dämpfe wieder entwickelt und dem Kreislauf der Fabrikation zurückgegeben werden.

Ueber der Decke der Vorkammer befindet sich nämlich das Becken P zur nächsten Aufnahme der Säure, die von da abwärts erst in ein Mariotte'sches Gefäss q und von diesem auf einer Wippe auf dem Weg $C^2 C^3 \dots C^7$ auf den Boden fliesst, von wo sie ein Rohr nach E' hinüberleitet. Auf ihrem Weg kommt sie mit den in entgegengesetzter Richtung unmittelbar vom Schwefelbrenner aufsteigenden Strom mit der schwefligen Säure in Berührung, wodurch alle aufgenommenen salpetrigen Dämpfe als Stickoxyd entwickelt und durch das Verbindungsrohr D nach E' und so in den weitem Verlauf des Systems gelangen.

Die Frage, von welcher Ausdehnung ein Kammersystem gegenüber der Menge der jährlich zu erzeugenden Schwefelsäure sein müsse, beantwortet sich am besten aus der Vergleichung beider Grössen an in gutem Gang befindlichen Fabriken. So ergibt sich für die Fig. 102 abgebildete (a), dann für die, deren Grundriss Fig. 105 vorstellt, auf den Okerhütten (b), endlich für die Kuhnheim'sche bei Berlin (c):

Grösse und
Leistung;
Verhältniss.

	a.	b.	c.
Jährliche Erzeugung an Schwefelsäure von 66° B.	45000 bis 60000 Ctr.	17100 Ctr.	30000 Ctr.
Cubikinhalte der Kammer	2782 Cub.-Met.	1412 C.-M.	2226 C.-M.
Auf 1 Cub.-Met. Inhalt jährlich erzeugte Säure . . .	16 bis 21 Ctr.	12 Ctr.	13,5 Ctr.

Im Allgemeinen ist Regel, dass Kammern grosser Dimensionen im Verhältniss mehr erzeugen als kleine, also insofern um so vortheilhafter sind, weil sie nicht mehr Bedienung erfordern. Ferner liefert unter Systemen von gleichem Rauminhalt das mit Kies betriebene weniger, als das mit Schwefel betriebene. Für die mit Schwefel betriebenen Systeme darf man für jeden Centner täglich zu fabricirende Schwefelsäure etwa 18 bis 24 Cub.-Met. Kammerinhalt rechnen.

Der Betrieb und seine Leitung.

Soll ein neuerbautes System in Betrieb gesetzt werden, so beginnt man damit, in die grosse Kammer Schwefelsäure von 1,45 specif. Gewicht einzufüllen, bis der Boden am höher gelegenen Ende wenigstens 5 Centim., also am tiefer gelegenen 15 Centim. hoch damit bedeckt ist. Zur Noth geht es an, wie hier und da geschieht, die Kammer mit blossen Wasser zu beschicken, aber rathsam ist es nie, weil das Wasser zuviel schweflige Säure und salpetrige Dämpfe verschluckt und so das Blei angreift, ohne ihm durch einen Gehalt an Schwefelsäure Schutz zu bieten; das Umgekehrte findet bei der Beschickung mit Schwefelsäure statt.

Man setzt nun nach Beschickung der Hauptkammer die Entwicklung der schwefligen Säure in Gang. Arbeitet man mit Rohschwefel; so heizt man den Schwefelofen, wenn er mit besonderer Feuerung versehen ist (S. 301), mit dieser, wenn nicht, mit Holzkohle an. Die Verbrennungsproducte der Holzkohle werden durch ein besonderes Zugrohr ins Freie, aber nicht in die Kammer geführt. Sobald der Ofen die nöthige Temperatur erreicht hat, räumt man die Kohlen aus, trägt die erste Schwefelbeschickung ein und entzündet sie mit einem glühenden Eisen. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde steht die ganze Schwefelpost in Flammen und erhält sich eine halbe Stunde oder je nach der Grösse des Ofens länger in vollem Brand, dann sinkt die Verbrennung wieder während der folgenden Viertelstunde. Es ist nun eine neue Beschickung erforderlich, mit der sich dieselben Erscheinungen wie bei jeder folgenden Beschickung wiederholen.

Die Kiesöfen werden mit Holz oder Steinkohle angeheizt, bis Wände und Gewölbe Rothgluth zeigen. Ist dieser Hitzgrad erreicht, was gewöhn-

Einleitung
des Betrie-
bes.

lich mehrere Tage dauert, so giebt man anfangs wenig, dann mehr und mehr Kiese auf und fährt, während man an Brennstoff abbricht, so fort bis zur vollständigen Beschickung. Bis dahin lässt man die Gase ins Freie, sobald aber der Brennstoff verzehrt ist, in die Kammern. Muffelöfen bedürfen noch längerer Zeit zum Anheizen, da aber bei diesen keine Einnischung von Verbrennungsproducten der Kohle etc. stattfindet, so kann man die Gase sogleich in die Kammer gehen lassen.

Ist die Verbrennung des Schwefels oder der Kiese einmal im Gang, so regelt man von da ab den Luftzug so, dass für gleiche Zeit möglichst gleichviel Material abrennt, dass also die Beschickungen, die man bis auf gewisse Ausnahmefälle auf gleichem Gewicht hält, sich möglichst regelmässig in gleichen Zeitabschnitten folgen.

Wie sich von selbst versteht, müssen die Salpeterköpfe kurz vor dem Zulassen der Gase in die Kammer eingesetzt, oder flüssige Salpetersäure zugelassen werden. Um die Kammern aber rasch mit salpetrigen Dämpfen zu füllen, giebt man für den Anfang stärkere Salpeterbeschickungen auf, etwa 14 Proc. des Schwefels statt 6 bis 8 Proc.

Nachdem alles soweit in Gang gebracht ist, beobachtet man die Kammern aufmerksam. Sobald sich der erste Beschlag von verdichteter Schwefelsäure an den Wänden der grossen Kammer zeigt, was sich an den Steinzeugstöpseln der Probelöcher S. 320 sehr gut beobachten lässt, so ist dies ein Beweis, dass der Process begonnen und die Zeit gekommen ist, auch das letzte Agens, den Wasserdampf, zuzulassen. Für den Anfang ist ein Ueberschuss an Dampf weit schädlicher, als eine etwas unter der normalen bleibende Zufuhr.

Ist der Schwefelsäurebildungsprocess nunmehr eingeleitet und in Thätigkeit gebracht, so geht er ununterbrochen fort und die Leitung besteht während der Zeit allein darin, den Stand der Kammern fortlaufend und zwar etwa drei- bis viermal täglich wahrzunehmen, d. h. den Stand des Thermometers, die Beschaffenheit des Zuges, der sich verdichtenden Säure und der austretenden Gase zu beobachten; endlich auf Grund dieser Ermittlungen im Salpeter (Salpetersäure) Luftzutritt und Dampf nach Erforderniss ab- und zuzugeben.

Temperatur.

In den Bleikammern wird Wärme mittelst der Gase aus den Brennern sowie mittelst des Dampfstromes zugeführt, aber auch durch den chemischen Process im Innern entwickelt und durch Verdichtung gasförmiger Körper zu Flüssigkeit frei gemacht. Dieser Wärmeentwicklung steht die Abkühlung durch die ausgedehnte, dünne, gut leitende Bleiwand gegenüber, aber die Wärmeentziehung ist stets viel schwächer als die Zufuhr. Die Temperatur der Kammer wird sich stets weit über der der Luft, in den weitesten Grenzen zwischen 40° C. und 60° C. halten. Es liegt in der Natur der Sache, dass die Temperatur der in die Kammer eintretenden Gase mit dem Gang der Verbrennung des Schwefelmaterials schwanken muss. Sie wird bei der Arbeit mit Rohschwefel z. B. unmittelbar nach einer frischen Beschickung niedriger sein, dann allmählich stei-

gen bis zu einem Höhepunkt und von da ab wieder auf den anfänglichen Betrag sinken. Diese Temperaturwechsel umfassen indessen an den Thermometern der Kammer nicht über 3° oder 4° C. Die in die Kammer eintretenden Gase sind jederzeit wärmer, als die in ihr enthaltenen Gase, mithin auch leichter. Sie werden also sich zunächst unter der Decke ausbreiten, der allgemeinen Bewegung folgend der Kammer entlang ziehen, auf diesem Wege sich allmählich abkühlen und zu Boden sinken. Die mit dieser Vertheilung zusammenhängenden Temperaturunterschiede sind beträchtlicher. In der grossen Kammer, bei welcher die Beobachtung der Temperatur als dem eigentlichen Heerd der Schwefelsäurebildung vorzugsweise stattfindet, ist der Temperaturunterschied nach der Höhe, also zwischen Decke und Boden, im vordern Theil 10° bis 11° C., im hintern Theil der Kammer nur 5° bis 6° C. Nach der Längenerstreckung der Kammer, also zwischen den Punkten des Ein- und Austrittes der Gase, ist der Temperaturunterschied in der obern Region 6° bis 8° , in der untern nur 1° bis 2° C. Bei gutem Gang des Processes sollen die Thermometer, in der Höhe von $1\frac{1}{2}$ Meter über dem Boden, durchschnittlich etwa 42° C. zeigen und in engen Grenzen um dieses Mittel schwanken.

Was den Zug des Systems betrifft, so muss man sich vergegenwärtigen, dass ein Kammersystem einem von einem Fluss durchströmten See gleicht. Die Geschwindigkeit der Strömung, wie sie an der Mündung herrscht, verliert sich im Innern des weiten Beckens bis zum nicht mehr Wahrnehmbaren, tritt aber beim Ausfluss wieder in der ursprünglichen Stärke auf. Das richtige Mass des Zuges ist schon einigermaßen an der Flamme im Brenner, namentlich beim Betrieb mit Rohschwefel, kenntlich. Beugt sich die Flamme scharf nach hinten abwärts, so ist der Zug zu stark; spielt sie unruhig gegen die Thür zu, so ist er zu schwach; steigt die Flamme gerade auf und zieht dann ohne unruhige Bewegung nach dem Zugrohr ab, so ist dies ein Zeichen des guten Zuges. Ein weiteres Kennzeichen geben die Probeöffnungen in den Kammerwänden ab. In der dritten Kammer, von der grossen an gerechnet, soll beim Herausnehmen der Stöpsel weder die äussere Luft in die Kammer, noch die Kammergase nach aussen mit einer merklichen Pressung blasen. Auch bei der zweiten und bei der grossen Kammer sollen die Gase nur schwach oder kaum ausblasen, ja bei der letztern kann sogar zeitweise Einsaugen stattfinden, wenn der Zufluss von Gasen vom Brenner her gerade schwach, und die Verdichtung von Schwefelsäure stark ist. Bei dem als Kamin dienenden Abzugsrohr, welches den Schluss des Systems bildet, soll dagegen stets ein mässiges, aber deutliches Einsaugen statthaben, namentlich am Fuss desselben. Die Schieber in diesem Rohr oder die Oeffnungen zum Reguliren des Zuges müssen darnach behandelt und der Austritt der Gase nach Umständen vergrössert oder verengert werden, wie es die Erhaltung des guten Zuges erfordert. Allgemein kann man sagen, der richtige Zug ist der, der gerade zur Abführung der verbrauchten Gase hinreicht und nicht mehr. — So lange die Thüren der Brenner beim Schüren offen ste-

Zug. hen, hört natürlich das richtige Verhältniss auf und findet entschiedenes Ausblasen der Gase aus den Probeöffnungen statt.

Kein Theil der Leitung des Schwefelsäureprocesses ist wohl von so grossem Einfluss, als die Erhaltung des richtigen Zuges. Feststehender empirischer Erfahrung zu Folge ist jedes Uebermass von Zug, oder was dasselbe ist, von Luftzufuhr, mindestens so schädlich als das Gegentheil. Schon durch die grössere Verdünnung durch überschüssige Luft muss die Reaction der thätigen Gase sehr abgeschwächt werden. Es gehen dabei, unter merklich stärkerer Abnutzung der Bleikammern, gleichzeitig schweflige Säure und salpetrige Dämpfe verloren, d. h. die erzeugte Schwefelsäure nimmt bei gleichem Verbrauch an beiden ab, der Stand der Säure in der Hauptkammer zu langsam oder nicht mehr zu, ein Missverhältniss, welches man vergebens durch Mehrung des Salpetersalzes wird auszugleichen suchen. Zudem steigert übertriebener Luftzug die Hitze in den Brennern und verursacht beim Rohschwefelbetrieb leicht einen andern groben Fehler, nämlich Sublimation von Schwefel in die Kammer. Denselben Erfolg hat zu schwacher Zug, weil dann ein Theil des Schwefels aus Mangel an Sauerstoff unverbrannt sich verflüchtigt. Dieser Mangel an Sauerstoff wird natürlich auch eine unvollkommene Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure zur Folge haben. Dass Regelmässigkeit des Zuges leichter zu erhalten ist in einem einfachen Systeme als in einem mit dem Gay-Lussac'schen Patent nebst Zubehör versehenen, welche in der Regel die Zuhülfenahme von besonderen Verstärkungsmitteln des Zuges nöthig machen (S. 330), ist einleuchtend.

Dampf-
zufuhr.

Für den in dem Dampfkessel zur Bedienung der Kammer erzeugten Dampf genügen 1 bis 2 Atmosphären Spannung, obwohl manche bis zu 4 Atmosphären gehen. Zweckmässig ist es, dieselbe Spannung einzuhalten, so dass die zutretende Dampfmenge lediglich durch die Stellung der Dampfahne bestimmt wird. In der grossen Kammer lässt man drei Dampfrohre nach der Länge vertheilt, in die kleine Kammer je einen Dampfstrom einmünden. Die meisten Fabrikanten sind dahin einverstanden, dass es zweckmässiger sei, den Dampf nicht durch den Boden, sondern von oben unter der Decke einzulassen, am besten in der Seitenwand, so dass der Dampf von der Seite in den Gasstrom dringt. Die Enden der Bleirohre in den Kammern ändern gern ihre Weite durch Verbiegungen u. s. w. Kuhlmann hat ihnen aus dem Grunde Platinspitzen gegeben. — Am meisten Dampf wird da erforderlich sein, wo der Schwefelsäurebildungsprocess am kräftigsten vor sich geht und dies ist am Anfang der grossen Kammer, bei der Stelle, wo die Gase eintreten. — Bei unzureichender Versorgung mit Wasser werden die S. 299 erwähnten „Kammerkrystalle“ gebildet, welche sich an den Wänden anlegen, zu Boden sinken und ohne Zersetzung in der Schwefelsäure sich auflösen. Entstanden aus einer Verbindung salpetriger Dämpfe mit Schwefelsäure entziehen die Krystalle durch ihre Bildung dem Gasgemisch salpetrige Dämpfe und damit dem Process sein wichtigstes Agens. Wie rasch und bestimmt die-

ser Einfluss mangelhafter Dampfzufuhr ist, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man den Dampfahh halb abstellt. Die verdichtete Schwefelsäure gewinnt alsbald an Concentration und erreicht mit kaum 55° B. auch die Eigenschaft, durch Verdünnen unter lebhaftem Aufbrausen rothe Dämpfe (Stickoxyd) zu entwickeln. Bei fortdauerndem Mangel an Dampf erreicht die gebildete Schwefelsäure eine Concentration (1,51 specif. Gewicht), bei der sie sehr kräftig salpetrige Dämpfe absorbiert. Auch Mangel an Dampf steht daher im entschiedensten Widerspruch mit der ersten Regel des praktischen Fabrikanten, die salpetrigen Dämpfe möglichst im Gasgemenge zu erhalten und von der Absorption durch die Flüssigkeit am Boden der Kammer zu bewahren. Ein Ueberschuss an Dampf kann nur auf zu starke Verdünnung der Säure in die Kammer führen, welche bei diesem Zustand sich wie Wasser verhält, salpetersäurehaltig wird, dadurch das Blei angreift und zuletzt auch schweflige Säure absorbiert.

Wenn die im ersten Drittel der Hauptkammer gezogenen Proben der sich verdichteten Säure eine Dichte von 1,61 zeigen, so darf man annehmen, dass man mit der Dampfzulassung richtig steht.

Was die Beschaffenheit der die Apparate durchstreichenden Gase betrifft, so ändert sich diese natürlich auf ihrem Wege mit dem Fortschritt des Schwefelsäurebildungsprocesses. Bei gutem Gang ist die schweflige Säure in der Hauptkammer noch überwiegend, bei dem Uebergang zwischen der ersten und zweiten Kammer der Geruch nach salpetrigen Dämpfen vorherrschend, zwischen der zweiten und letzten Kammer der Geruch nach schwefliger Säure nicht mehr zu erkennen; beim Austritt der Gase in das Zugrohr endlich ist diese Säure auch chemisch nicht mehr nachweisbar. An dieser Stelle besitzen die Gase ausschliesslich den Geruch und die gelbrothe Farbe der salpetrigen Dämpfe, indem das Stickoxyd vermöge des noch gebliebenen Ueberschusses an Sauerstoff stets Gelegenheit hat, sich höher zu oxydiren. Der Gehalt der Kammergase an freiem Sauerstoff und seine allmähliche Abnahme wären, wie natürlich, ein sehr wesentliches Moment zur Beurtheilung des Ganges der Schwefelsäurebildung, doch ist seine Beobachtung, obwohl mit keinen Schwierigkeiten verbunden, in der Ausübung kaum irgendwo gebräuchlich. Darnach ist der Werth der wenigen vorhandenen Angaben zu bemessen. Nach Mallet soll der Gehalt an freiem Sauerstoff in der Hauptkammer etwa 12 Proc., in der letzten Kammer etwa 4 Proc. des Volums sein. In den aus dem Zugrohr austretenden Gasen wird jener Gehalt gewöhnlich zu 2 bis 3 (nach Schubarth zu 4 bis 6 Proc.) angenommen. Alles dies gilt für Rohschwefelbetrieb. Bei dem Betrieb mit Kiesen ist der Betrag des freien Sauerstoffs der austretenden Gase grösser. Schubarth will ihn in belgischen Fabriken, allerdings unter sehr abnormen Verhältnissen, auf 12 bis 17 Proc. des Volums bestimmt haben; darnach wären nur 20 bis 30 Proc. der eingeführten Luft wirksam gewesen.

In ähnlichem Sinn wie die Gase ändert auch die verdichtete Schwefel- Die Säure.

Gase: Beschaffenheit der

Stärke der
Säure.

säure ihre Beschaffenheit, und es ist von der grössten Wichtigkeit, diese Beschaffenheit der in den Kammern gebildeten Flüssigkeit fortlaufend zu untersuchen, wie dies auch überall geschieht, und zwar auf schweflige Säure mit einer Lösung von Jod in Jodkalium, auf Salpetersäure (salpetrige Säure) mit einer Indiglösung, endlich auf ihre Stärke oder Gehalt an Schwefelsäure mit dem Aräometer. Bei gutem Gang zeigen die Abläufer der beiden hintersten Kammern stets starke Reaction auf Salpetersäure, der Ablauf der Hauptkammer dagegen soll nahezu oder gänzlich davon, aber auch von schwefliger Säure frei sein. Am wenigsten darf die letztere in dem Ablauf der hintersten Kammern auftreten und ihr Erscheinen daselbst ist ein sicheres Zeichen eines ganz schlechten Ganges. Wie schon erwähnt, hängt die Reaction der Abläufe zumeist mit der Dampfzufuhr zusammen, weil diese wieder vorzugsweise die Concentration der Säure in den Kammern bedingt. Diese ist am schwächsten in der hintersten Kammer (etwa 20° B.), schon etwas stärker in der vorletzten (etwa 25° B.), am stärksten in der grossen Kammer zwischen 50° und 60° B., meist um etwa 52° B., wo sie als fertige sogenannte „Kammersäure“ abgezogen wird. Häufig lässt man die Stärke der Säure in den hintersten Kammern viel höher, oft bis nahe zu der der Hauptkammer gehen. Wesentlich und ganz besonders kommt es darauf an, die Stärke der Säure in dieser Kammer in der angegebenen richtigen Lage, d. h. zwischen der höhern Concentration, bei der sie anfängt salpetrige Dämpfe zu verschlucken, und einer Verdünnung, bei der sie schweflige Säure in Menge aufnimmt. Hierbei ist zu beachten, dass die Stärke der Säure in der Hauptkammer nicht in allen Punkten gleich sein kann, sondern naturgemäss nach der Länge der Kammer und in der Richtung des Gasstromes, von vorn nach hinten, abnehmen muss. Denn am hintern Ende, wo die Gase ihren Austritt nehmen, strömt die noch schwache Säure der hinteren Kammern in die Hauptkammer; dort angekommen breitet sie sich, weil verdünnter und leichter, auf der Oberfläche der auf dem Boden stehenden stärkern Säure aus, und verstärkt sich erst allmählich auf ihrem Weg nach dem vordern Ende, dem sie langsam zuströmt. In Bezug auf die hintersten Kammern ist namentlich zu beachten, dass es für diese eine untere Grenze in der Stärke der Säure giebt und eine Verdünnung über etwa 20° B. hinaus nicht mehr zulässig ist, insofern von da an der Angriff auf das Blei erfolgt.

Fehler des
Betriebes.

Die Fehler im Gang des Schwefelsäurebetriebes, mit denen der Praktiker am meisten zu kämpfen hat, sind: Auftreten der Kammerkrystalle, oder doch eines Gehaltes der Schwefelsäure an solchen, unzureichende oder sinkende Ausbente und Sublimation von Schwefel. Die beiden ersten Gebrechen entspringen, wie schon auseinandergesetzt worden, aus unrichtiger Speisung mit Dampf und aus unrichtiger Luftzufuhr. Fleissige und scharfe Beobachtung der Erscheinungen, klare Erwägung und verständige Vergleichung derselben wird stets zur richtigen Erkenntniss der Ursache und der Mittel der Abhülfe führen. — Bei dem Betrieb mit Rohschwefel kommt der weitere Fehler der Sublimation von Schwefel hinzu.

Tritt sie in milderem Grade ein, so lässt sie sich beseitigen durch Benetzen, durch Minderung der Schwefelbeschickung oder gänzlichliches Aussetzen derselben auf so lange, bis der Schwefelofen genügend abgekühlt ist; dabei ist es jedoch rathsam, gleichzeitig mehr Salpeter (oder Salpetersäure) aufzugeben und den Luftzutritt zu verstärken. In der heissen Jahreszeit tritt dieser Fehler am leichtesten und am hartnäckigsten ein. — Mit dem fehlerhaften Gang des Processes geht sehr häufig ein Mangel an salpetrigen Dämpfen Hand in Hand, der nicht sowohl auf unzureichendem Versatz mit dem betreffenden Material, als vielmehr auf einer Entziehung jener Dämpfe auf unregelmässigem Wege, sei es durch Absorption von Seiten der Flüssigkeit in der Kammer, sei es durch Bildung von Stickoxydul, erfolgt. Aus diesem Grunde ist es auch in der Regel angezeigt, bei Verbesserungen des Ganges zugleich Vermehrung des Salpeters (oder der Salpetersäure) auf einige Zeit eintreten zu lassen.

Bei der Darlegung der allgemeinen Grundsätze, nach welchen die Leitung der Schwefelsäurefabrikation zu handhaben ist, wurde, wo nicht das Gegentheil angemerkt, ein einfaches System aus drei Kammern ohne Nebenapparate mit Betrieb auf Rohschwefel und Salpeter vorausgesetzt. Jene Grundsätze können aber mit wenigen zum Theil schon angeführten Einschränkungen auch für zusammengesetztere Apparate als gültig betrachtet werden. Ein eingreifenderer Unterschied findet nur statt zwischen dem Betrieb mit Rohschwefel und dem Betrieb mit Kiesen und dieser liegt weniger in der Leitung als in den Ergebnissen des Verbrauchs und der Ausbeute.

Einfluss der
Betriebsein-
richtungen.

Der Theorie zufolge sollten von 100 Gew.-Thln. Schwefel 306 Gew.-Thle. Schwefelsäure von 66° erhalten werden; bei dem Betrieb mit Rohschwefel gewinnt man bei regelmässigem Gang der Kammern oft auf längere Dauer fort zwischen 290 und 300 Gew.-Thle. bei einer mittlern Ausbeute von 296; eine Ausbeute von 300 Gew.-Thln. ist keineswegs selten und nur bei ungünstigen Verhältnissen sinkt sie auf einen Betrag unter 290 oder selbst bis 280 zurück. Die Angaben sind übrigens mehrerer Umstände wegen nicht immer völlig verlässlich. Gewöhnlich zieht man, wie sich eigentlich von selbst versteht, den unverbrennlichen Rückstand von dem verbrauchten Rohschwefel ab, in anderen Fällen unterbleibt dieser Abzug; jedes Procent dieses Rückstandes entspricht aber 3 Proc. concentrirter Schwefelsäure. Ein anderer Irrthum entspringt aus der Art, wie man die Menge der erzeugten Schwefelsäure festzustellen pflegt, und dem Einfluss der Ansammlung von Schlamm in der grossen Kammer auf diese Feststellung. Man berechnet das Gewicht der gewonnenen Säure aus dem Volum und der Stärke. Das Volum ersieht man aber aus dem Stand der Säure in der grossen Kammer vor und nach dem Ablassen. Der in der Kammer angesammelte Schlamm wird natürlich bei der Veranschlagung der als Vorrath verbleibenden Säure vorerst als solche verrechnet und kommt erst nach längeren Zeitabschnitten, wenn die Kammer einmal ausgeräumt wird, in Abzug. Die Ergebnisse sind daher

Ausbringen:
aus Roh-
schwefel.

verschieden, je nachdem auf diesen Umstand Rücksicht genommen ist, oder nicht.

Ausbringen;
aus Kiesen.

Bei dem Betrieb mit Kiesen sind die Angaben über die Ausbeute noch unsicherer, insofern der aus dem Kies durch Rösten ausgetriebene nutzbare Schwefel, d. h. der Unterschied im Schwefelgehalt der frischen Kiese und der abgerösteten, oft gar nicht bestimmt wird. Man hat alsdann nur das Verhältniss des verbrauchten Kiesel zur erzeugten Säure, womit jedoch kein genügender Anhaltspunkt gegeben ist. Auf den Hütten an der Oker z. B. verarbeitete man im Jahre 1857 in 16 Kilns 7184 „Scherben“ Erz. Den Scherben zu $4\frac{1}{2}$ Ctr. gerechnet macht dies in runder Summe 32 000 Ctr. Erz, woraus 28 500 Ctr. Kammerensäure von 48° B. zu 60 Proc. Hydrat, also 17 100 Ctr. Säure von 66° B. erfolgten. Es sind mithin zu 1 Ctr. Säure dieser Stärke 1,89 Ctr. Erz im Durchschnitt erforderlich gewesen. Damit ist aber nicht gesagt, dass aller in den Röstöfen ausgetriebener Schwefel als Schwefelsäure wieder erhalten worden und nicht ein Antheil zu Verlust gegangen. Bei den viel ungünstigeren Verhältnissen des Kiesbetriebes ist dies kaum zu vermeiden und die Ausbeute auf gleichviel Schwefel berechnet stets und oft bedeutend geringer. Die weniger gleichförmige Entwicklung der schwefligen Säure und salpetrigen Dämpfe, der ungleich grössere Betrag an Stickstoff in den Kammergasen, der grössere und mehr wechselnde Ueberschuss an Luft sind es namentlich, welche dem Kiesbetrieb entgegenstehen. Die beiden letzten Umstände, also das Uebermass an Stickstoff und atmosphärischer Luft, verdünnen die wirksamen Kammergase und wirken so zugleich auf unvollständigere Bildung von Schwefelsäure, auf unvollständigere Niederschlagung derselben und auf Mehrverbrauch an Salpeter (auf den Okerhütten z. B. 14,4 Gew.-Thle. statt 6 bis 8 Gew.-Thln., auf 300 concentrirter Säure). Wie gross der Ausfall an erzeugter Schwefelsäure und wie mangelhaft das Ergebniss überhaupt sein kann, zeigen u. a. die Aufnahmen von Schubarth sehr gut, die dieser an belgischen mit Kies betriebenen Schwefelsäurefabriken gemacht. Darnach wurden in der Fabrik zu Risle in 10 Monaten

Kiese gebrannt	Schwefel ausgetrieben	Schwefelsäure von 60° B. erzeugt	Zu 1 Ctr. Schwefelsäure von 60° B. sind verbraucht
Stücke 924 500 Kilgr.	396 259*) Kilogrm.		
Schliech 819 000 "	248 500*) "		
	644 759 Kilogrm.	1 894 185 Kilogrm.	0,94 Ctr. Kiese

*) Der Schwefelgehalt der Kiese in Stücken betrug 47,56 %, der Abbrände 6,65 %
 Die Kiese in Stücken verloren mithin beim Brennen 40,9 Proc., die Schlieche 24,8 Proc. Schwefel. Jene hinterliessen 70,8 Proc., diese 62,71 Proc. Abbrände.

Auf 100 Thle. aus den Kiesen ausgetriebenen Schwefel sind mithin Aus Kiesen. 293,8 Thle. Schwefelsäure von 60° B. gewonnen; die Theorie verlangt 371,6 Thle. — Nicht besser stellte sich die Rechnung für drei andere Fabriken, nämlich die zu Floreffe, Moustier und Auvelais, wie der Vergleich mit der zu Risle für eine zehnmonatliche Betriebszeit ergibt:

Fabrik zu	Schwefelsäure von 60° B.			Schwefelsäure von 66° B.
	erzeugt	Der aus den Kiesen ausgetriebene Schwefel hätte nach der Theorie mehr ergeben sollen:		auf 100 Gew.-Thle. Schwefel sind, anstatt 306 Gew.-Thle. erzeugt:
		Kilogramm.	auf 100 Gewichtstheile erzeugte Schwefelsäure;	
Risle	1 894 185	637 269	3 * G.-Th.	242 Gew.-Thle.
Floreffe	989 950	359 775	26 "	237 "
Moustier	1 622 465	401 324	15 "	259 "
Auvelais	1 019 841	363 461	25 "	238 "

Es ist demnach in obigen Anstalten $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ weniger an Schwefelsäure erzeugt, als dem aus den Kiesen ausgetriebenen Schwefel entspricht und mithin viel schweflige Säure verloren gegangen. In der That war diese Säure in den aus den Kammern austretenden Gasen nachweisbar, denn diese enthielten zu:

Risle	Floreffe	Moustier
1,22	0,38	1,26 Proc.

Dieser Betrag an schwefliger Säure entspricht jedoch nur etwa der Hälfte des Verlustes, die andere Hälfte muss daher schon aus den Kiesöfen entwichen sein. Als Hauptgrund dieses ungünstigen Ergebnisses stellte sich, neben mangelhafter Einrichtung der Kiesöfen, der ungeheure Ueberschuss durch den Kiesbetrieb in das System eingeführten Luft heraus. In der That enthielten die austretenden Gase nach 15 Analysen zwischen 11,7 und 17,4, im Durchschnitt 15,3 Proc. freien Sauerstoff, oder was dasselbe sagen will, nahe $\frac{3}{4}$ ihres Volums unthätig durch den Apparat gestrichene Luft.

*) Schubarth berechnet dafür, indem er die theoretische Ausbeute von 100 Thln. Schwefel irrig zu 392,6 statt 371,6 Thln. Schwefelsäure von 60° B. annimmt: 33,6 — 36,3 — 24,7 — 35,6.

Weitere
Nachtheile
des Kiesbe-
triebes.

Auch noch in einer andern Richtung steht der Betrieb auf Kies dem auf Rohschwefel sehr nach, dies ist die Dauer der Schwefelsäurekammern. Bei dem Betrieb mit Schwefel steht ein Kammersystem dreimal so lange als bei Kiesbetrieb, nämlich je nach Leitung und Aufsicht zehn, fünfzehn und mehr Jahre.

Schlamm
der Kam-
mern.

Der Schlamm, der sich in den Kammern ansammelt und von Zeit zu Zeit entfernt werden muss, besteht aus Stoffen, die in die Kammer von den Brennern aus sublimiren, aus Stoffen, welche als Staub dorthin mitgerissen werden, endlich aus den Producten der Einwirkung der Säure auf das Blei und seine etwaigen Beimengungen. Er ist von braunrother mehr oder weniger ins Graue ziehender Farbe und enthält: Schwefel, Selen, Arsenik; Blei, Zinn, Zink, Quecksilber, Eisen, Kupfer, welche Körper schon Berzelius darin vorfand, dann das neuentdeckte Thallium. Kiese geben mehr Schlamm als Rohschwefel und manche Bestandtheile wie das Thallium treten nur bei Kiesen auf.

Kammerkrystalle.

Eigenschaf-
ten.

Diese mehrfach erwähnten (S. 299) bei beschränktem Dampfzutritt in den Kammern entstehenden Krystalle bilden sich unter mannigfachen Umständen: So aus Stickoxyd, wenn es bei Gegenwart von Luft mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung kommt, oder wenn man es in ein Gemenge von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure leitet; aus Untersalpetersäure, wenn ihr Dampf mit concentrirter Schwefelsäure zusammenkommt; endlich und zwar sehr reichlich und leicht durch Einleiten von trockner schwefliger Säure in stark abgekühlte rauchende rothe Salpetersäure (oder ein Gemisch derselben mit concentrirter Schwefelsäure). Diese Krystalle legen sich an den Wänden der Gefässe in Form von Eisblumen wie bei gefrorenen Fensterscheiben an, sie scheiden sich in Flüssigkeiten als weisse krystallinische Masse ab. Sie zerfliessen an der Luft, lösen sich schwer in concentrirter Salpetersäure, leicht in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung auf auch noch in Schwefelsäure von 1,7, selbst von 1,55 specif. Gewicht, also in Kammersäure; in schwächerer Schwefelsäure nicht mehr unzersetzt. Von Wasser werden die Krystalle sogleich zersetzt, es entwickelt sich Stickoxyd unter Aufbrausen und Bildung von rothen Dämpfen (bei Gegenwart von Luft). Hat man viel Wasser zugesetzt, so wird die Flüssigkeit farblos und enthält nur Salpetersäure mit Schwefelsäure; setzt man allmählich Wasser zu, so wird die Flüssigkeit erst grün*), dann blau, ehe sie farblos erscheint. Auch die Lösung in

*) Es mag hier daran erinnert werden, dass die salpetrige Säure (NO_2) einen rothen Dampf aber eine tiefblane Flüssigkeit, die salpetrige Säure (NO_3) einen Dampf von gleicher Farbe, aber eine gelbe Flüssigkeit durch Verdichtung bilden, während Stickoxyd als ein farbloses nicht verdichtbares Gas auftritt.

Schwefelsäure wird von Wasser in gleicher Weise zersetzt. Die Krystalle sind, in dieser Lösung sowohl als für sich, eine ziemlich beständige Verbindung. Beim Erhitzen schmilzt sie zuerst und verwandelt sich, etwa bei der Temperatur des siedenden Quecksilbers, in Dampf; dabei findet keine oder doch nur theilweise Zersetzung statt.

Die Lösung der Verbindung in schwächere Schwefelsäure, etwa von der Stärke der Kammersäure, wird durch Einleiten von schwefliger Säure unter heftigem Schäumen und Entbindung von Stickoxyd zersetzt, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure, viel langsamer und unvollständig, unter blauer Färbung der Flüssigkeit.

Man hat die fraglichen Krystalle zwar immer als eine Verbindung von Schwefelsäure, Wasser*) und einem Abkömmling der Salpetersäure gehalten, aber über die Natur des letztern herrschten zu verschiedenen Zeiten abweichende Ansichten. Einige nahmen Stickoxyd, andere Untersalpetersäure, noch andere (Gauthier de Glaubry, La Prevostaye, Mitscherlich) salpetrige Säure als den dritten Bestandtheil an. Dieser letztern Ansicht trat Koene bei, gestützt auf die Wahrnehmung, dass eine Lösung der Krystalle in concentrirter Schwefelsäure mit Salzsäure kein Chlor entwickelt; er nahm die Formel SO_3NO_3 , SO_3HO an. Nach den neuesten Untersuchungen von R. Weber hat diese die meiste Wahrscheinlichkeit für sich, insofern die Verbindung an schwefelsaures Eisenoxydul eine Menge Sauerstoff abgibt, welche nur mit obiger Formel stimmt**). Er erhielt in der That in 100 Gew.-Thln.

Die Formel
verlangt:

Schwefelsäure	63,9 bis 64,0 . .	63,01
Wasser	9,5 bis 10,5 . .	7,06
Stickstoff	10,0 bis 10,3 . .	11,03
Uebertragbaren Sauerstoff. . . .	5,2 bis 6,3 . .	6,3

Theorie der Schwefelsäurebildung.

Im Eingang der Darstellung der Fabrikation der englischen Schwefelsäure ist zu Grunde gelegt, dass diese Säure im Allgemeinen durch Oxydation der schwefligen Säure entsteht und dass diese Oxydation durch die in den Betrieb eingeführten Sauerstoffsäuren des Stickstoffs vermittelt wird. Wie dort erwähnt, geht diese Oxydation in zwei Stadien vor sich:

*) Es scheinen auch wasserfreie Verbindungen der salpetrigen Säure mit Schwefelsäure zu bestehen, z. B. $\text{NO}_3\text{2SO}_3$.

**) Nach Weltzien's Formel ($3\text{SO}_3, 2\text{HO}, \text{NO}_4$) müsste dieser Sauerstoff 8,7, nach der Formel von R. Müller ($\text{SO}_2\text{HO}, \text{SO}_3\text{NO}_4$) sogar 11,85 Proc. betragen. Nach dieser letztern Formel müsste durch Einleiten von Untersalpetersäure im Ueberschuss in Schwefelsäurehydrat einfache Absorption stattfinden und zuletzt die trockne Verbindung entstehen, was nicht der Fall.

das erste Stadium, welches nur einen einleitenden Charakter besitzt und in sehr untergeordneter Weise zur Bildung der Schwefelsäure beiträgt, besteht in der Reaction jener Säuren gegen die schweflige Säure unter Bildung von Stickoxyd. Das zweite Stadium, als Hauptvorgang der Fabrikation, liefert die eigentliche Masse der Schwefelsäure und besteht in einer fortgesetzten Uebertragung des Sauerstoffs der in die Kammern eingeführten Luft durch das Product des ersten Stadiums, das Stickoxyd. Bei dieser Uebertragung bildet der Sauerstoff mit dem Stickoxyd als rothe Gase auftretende Verbindungen, welche im Verlauf der Darstellung bis dahin einstweilen als „salpetrige Gase“ oder „salpetrige Dämpfe“ bezeichnet wurden.

Es bleibt nun übrig, das Wesen derselben näher zu untersuchen, überhaupt den Vorgang der Schwefelsäurebildung in der Bleikammer in den Einzelheiten seines theoretischen Zusammenhanges und der ihn bedingenden Momente zusammenzufassen und zu verfolgen.

Schon im Jahre 1806 studirten Clement und Desormes den Vorgang in den Bleikammern. Sie beobachteten dabei zuerst die Entstehung der Bleikammerkrystalle und erklärten den Process als eine Uebertragung des Sauerstoffs der Luft auf schweflige Säure durch Vermittelung des Stickoxyds, aber in der Art, dass bei dieser Oxydation die Elemente der aufeinanderwirkenden Körper zunächst zu jener krystallinischen Verbindung zusammentreten, die ebenso regelmässig unter Hinterlassung von Schwefelsäurehydrat wieder durch überschüssiges Wasser zersetzt werde. Diese Lehre, wonach die in den Kammern gebildete Schwefelsäure nur als ein secundäres Product aus den Kammerkrystallen und diese als eine nothwendige Durchgangsstufe dastehen, ist von verschiedenen Chemikern, namentlich von E. Davy, La Prevostaye, Gmelin, Gaultier u. a., angenommen und lange festgehalten worden. Davy gelang es zuerst (1812), die krystallinische Verbindung darzustellen; er bewies ferner, dass Stickoxyd bei Abwesenheit von Feuchtigkeit zwar Sauerstoff aufnehme und rothe Dämpfe bilde, aber unfähig sei, Sauerstoff auf die schweflige Säure zu übertragen.

Im Gegensatz zu der Lehre von Clement und Desormes stellte schon Berzelius die Ansicht auf, dass die Kammerkrystalle keine nothwendige Zwischenstufe, überhaupt ohne besondern Einfluss auf die Bildung der Schwefelsäure seien; dass vielmehr das Stickoxyd bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit sich in salpetrige Säure verwandle und unmittelbar aus der schwefligen Säure wasserhaltige Schwefelsäure erzeuge. — Zu einem ähnlichen Schluss, in Bezug auf die Kammerkrystalle kam Peligot. Auch er leugnete dass sie beim regelmässigen Gang der Fabrikation als solche oder in Lösung aufträten, suchte jedoch zur Erklärung der Bildung der Schwefelsäure darzuthun, dass von den verschiedenen Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff es ausschliesslich die Salpetersäure sei, welche die Oxydation der schwefligen Säure bewirke, indem sie sich in Untersalpetersäure verwandle. Diese

Ältere
Theorie.

Berze-
lius's

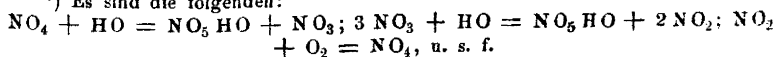
Peligot's

letztere werde aber unter dem Einfluss des Sauerstoffs der Luft und des Wassers durch eine Reihe von Umsetzungen*) immer wieder in Salpetersäure zurückgeführt. Hauptsächlich im Sinne dieser Rückbildung der Salpetersäure sei die Gegenwart des Wassers so unerlässlich. Stickoxyd, welches bei jenen Umsetzungen stets auftrete, bilde mit dem Sauerstoff der Luft nur Untersalpetersäure.

Nachdem schon Berzelius gegen Peligot (auf Grund feststehender Erfahrungen mit dem Stickoxydeudiometer) erinnert hatte, dass beim Zusammenbringen mit Stickoxyd und Luft, bei Ueberschuss des erstern salpetrige Säure, beim Ueberschuss an Luft nur ein Gemisch von salpetriger mit Untersalpetersäure, aber keineswegs diese ausschliesslich gebildet werde, trat auch Koene gegen Peligot's Ansicht auf. Er wies nach, Koene's dass die schweflige Säure sowohl die Salpetersäure, wenn keine allzu grosse Verdünnung statthabe, als auch die Untersalpetersäure zu salpetriger Säure reduciren. Für die Zersetzung dieser Säure reiche das Wasser der Schwefelsäurekammer nicht zu, wohl aber um die Bildung von Kammerkrystallen zu verhindern. Mit den Ergebnissen der neuerdings von R. Weber in eingehender Weise auf Versuche und Beobachtung im Grossen durchgeführten Untersuchung fiel endlich Peligot's Ansicht vollständig.

Weber, in Bestätigung der Ansicht von Berzelius, kam zu dem Weber's Schluss, dass die Oxydation der schwefligen Säure wesentlich durch die salpetrige Säure bewirkt werde; diese letztere sei, den Formeln von Peligot entgegen, überall im Spiel. Zunächst wird nach Weber die durch Einleiten von Untersalpetersäure in Wasser entstandene salpetrige Säure auch bei 40° C. und darüber nicht vollständig wieder zersetzt, sondern bleibt in der Flüssigkeit als solche nachweisbar. Die Salpetersäure in der Kammer kann bei der durchschnittlich angewendeten Menge Wasser nur äusserst verdünnt sein, etwa 2 Proc. stark. Salpetersäure von dieser Verdünnung bildet aber (auch nach Peligot) bei Einleiten von schwefliger Säure in der Kälte gar keine, bei der Temperatur der Kammer nur Spuren von Schwefelsäure. Auch concentrirtere Salpetersäure wirkt in der Kälte und bei mässiger Erwärmung noch sehr matt und träge auf schweflige Säure ein, wenn sie rein ist, während rauchende Salpetersäure auch bei starker Verdünnung die schweflige Säure kräftigst in Schwefelsäure verwandelt, wobei vorzugsweise die salpetrige Säure wirkt. Ebenso muss sich die verdünnte Salpetersäure der Kammern verhalten, da sie Gelegenheit hat, Untersalpetersäure zu verschlucken und sich mit salpetriger Säure zu beladen. In der Kammer befindet sich aber nicht bloss verdünnte Salpetersäure, sondern Kammersäure, d. h. Schwefelsäure von 1,5 specif. Gewicht; diese nimmt Untersalpetersäure auf.

*) Es sind die folgenden:



Weber's
Theorie.

färbt sich dabei grünlich und wird durch schweflige Säure wieder farblos; also auch hier ist salpetrige Säure nicht minder wirksam, indem sich Untersalpetersäure in Salpetersäure und salpetrige Säure zersetzt. Verdünnt man concentrirte Schwefelsäure auf 1,5 specif. Gewicht und mischt $\frac{1}{5}$ reine Salpetersäure zu, so entsteht durch Einleiten von schwefliger Säure zuerst eine blaue Farbe, die dann unter Schäumen der Flüssigkeit wieder verschwindet. Die Salpetersäure wird also zu salpetriger Säure und diese zu Stickoxyd reducirt. Die verdünnte Salpetersäure der Kammer, welche sich durch den zugeleiteten Wasserdampf bildet, wird sonach in Folge ihrer Vermischung mit Schwefelsäure durch schweflige Säure zersetzbar gemacht. Dieser Punkt, die Gegenwart und der Einfluss der schon gebildeten Schwefelsäure auf Salpetersäure und Untersalpetersäure, ist es namentlich, den Peligot ausser Acht gelassen.

Schlussfol-
gerungen.

Fasst man alles zusammen, so kommt man zu folgenden Schlüssen: Die in die Kammer eintretende Salpetersäure wird alsbald zu salpetriger Säure, ebenso die zu Anfang vorhandene Untersalpetersäure; die von beiden Seiten entstandene salpetrige Säure wird aber alsbald unter dem Einfluss der schwefligen Säure zu Stickoxyd, von welchem alle weitere Reaction ausgeht. Bei dem immerhin beschränkten Zutritt der Luft und der starken Ausnutzung derselben verwandelt sich das Stickoxyd vorzugsweise in salpetrige Säure, nicht in Untersalpetersäure. Die salpetrige Säure ist also die Verbindung, durch welche unmittelbar die Oxydation der schwefligen Säure erfolgt; sie ist es, welche sich vorzugsweise aus dem Stickoxyd wieder erzeugt. Die in der Kammer vorhandene, schon gebildete, Schwefelsäure ist ein wesentliches Beförderungsmittel dieser Umsetzungen. Dies ist der Verlauf der Dinge beim regelmässigen Gang des Betriebes; bei Unregelmässigkeiten kann er jedoch eine ganz andere Richtung nehmen. Wenn die salpetrige Säure in viel Wasser gelöst mit überschüssiger schwefliger Säure zusammenkommt, so wird leicht Stickoxydul gebildet, bei beschränkterem Zutritt von Wasser oder wenn die salpetrige Säure in Schwefelsäure gelöst ist, tritt nur Stickoxyd auf. Auch Salpetersäure giebt bei grosser Verdünnung mit Wasser in der Wärme unter dem Zersetzungsproducte Stickoxydul; Gemenge von Salpetersäure mit Schwefelsäure (selbst von 1,34 specif. Gew.) nur Stickoxyd. Beim Betrieb im Grossen kann die Reduction der salpetrigen Säure zu Stickoxydul in der That eintreten, so in der Nähe der Dampfstrahlen, oder wenn die Bildung der Schwefelsäure (durch Mangel an Salpeter, sinkende Temperatur der Kammern) nachlässt und das in die Kammer eingeleitete Wasser nicht mehr gehörig gebunden wird, sondern nur verdünnend wirkt. Alle auf diese Art zersetzte salpetrige Säure ist für den Process (vergl. S. 325) reiner Verlust und manche Betriebsstörungen sind sicher darauf zurückzuführen. Weniger als die salpetrige Säure dürfte die in der Kammer auftretende Salpetersäure zu diesem Uebelstand Anlass geben. Ihre normale Zersetzung durch schweflige Säure zu Stickoxyd ist gesichert, wenn sie mit verdünnter Schwefelsäure gemischt ist. Mit Schwefelsäurehydrat

gemengt reducirt sie sich nur zu salpetriger Säure, welche dann mit der Schwefelsäure die S. 346 beschriebenen Krystalle erzeugt.

Reinigung der Kammersäure.

Die im Kammerbetrieb erzeugte Schwefelsäure, wie sie aus der grossen Kammer in die Vorrathbehälter abgezogen wird, die „Kammersäure“ also, besitzt eine Stärke von 55° bis 60° B. Sie besteht daher in 100 Thln. aus 75 bis 84 Gew.-Thln. Schwefelsäurehydrat und 16 bis 26 Thln. Wasser und ist ausserdem mit verschiedenen anderen ihr zufällig beigemengten Stoffen behaftet. Als solche sind bisjetzt darin nachgewiesen: Schweflige Säure, Salpetersäure, salpetrige Säure (Kammerkrystalle), Selen-, Chlor-, Fluorverbindungen, ferner Arsenik, Eisen, Blei, das neuerdings entdeckte Thallium, Quecksilber, Thonerde, Kalk und Natron; endlich organische Substanzen. Manche dieser Stoffe schliessen sich einander aus, wie die beiden ersten, andere finden sich nur ausnahmsweise oder selten wie das Thallium; Eisen und Blei als schwefelsaure Salze fehlen nie.

Bestand der
Kammer-
säure.

Die im Kammerbetrieb auftretenden Säuren des Stickstoffs werden durch Stärkekleister mit Jodkalium, durch Morphin, durch Eisenvitriol, besser noch durch Eisenfeile angezeigt. Sie können unter anderen bei der Concentration der Schwefelsäure mit Platin nachtheilig werden. Um sie wegzuschaffen lässt man zuweilen die schweflige Säure der Brenner über die in den Pfannen (s. unten) in seichten Schichten stehende Kammerensäure streichen. Wenn diese Kammerkrystalle aufgelöst enthält, so wird die salpetrige Säure dadurch nur sehr unvollkommen entfernt. Zweckmässiger ist daher Zusatz von krystallisirter Oxalsäure (Löwe) oder von schwefelsaurem Ammoniak (Pelouze). Die Oxalsäure zerfällt mit Schwefelsäure erhitzt, unter Verlust ihres Krystallwassers, in Kohlensäure und Kohlenoxyd; das letztere setzt sich mit der Salpetersäure oder salpetrigen Säure zu Kohlensäure und Stickstoff um. Ebenso wird das Ammoniak des schwefelsauren Ammoniaks von der Säure des Stickstoffs oxydirt, es bildet sich Wasser und Stickstoff unter Abscheidung der Schwefelsäure. Die Wirkung des schwefelsauren Ammoniaks ist so vollständig, dass die damit behandelte Schwefelsäure Chamäleonlösung (übermangansaures Kali) nicht mehr entfärbt.

mit Oxal-
säure;
mit schwe-
felsaurem
Ammoniak.

Wenn auch in der mit Rohschwefel erzeugten Schwefelsäure ein Arsenikgehalt meist nachweisbar ist, so kommt dies doch kaum in Betracht gegen die ungleich beträchtlichere Einmischung dieses Körpers in die aus dem Kiesbetrieb hervorgegangene Säure. Wie weit dies gehen kann, beweist ein von Cameron beobachteter Fall, wo sich an den Wänden mit solcher Schwefelsäure gefüllter Flaschen ein Ueberzug von kleinen Krystallen von arseniger Säure gebildet*). Nach Filhol und Lacassin enthalten manche

von Arse-
nik.

*) Cameron will sogar aus einer Flasche mit 8 Pfd. Schwefelsäure über 2 Loth arseniger Säure erhalten haben!

Sorten käuflicher Schwefelsäure in 10000 Gew.-Thln. noch 6 bis 12 Gew.-Thle. Arsenik. Bei der Anwendung der Schwefelsäure zur Sodafabrikation aus Kochsalz wird der Arsenik von selbst ausgeschieden; bei der Anwendung zu künstlichen Düngern vom Boden zurückgehalten. In anderen Fällen ist der Gehalt an Arsenik störend (z. B. beim Beizen des Eisenblechs in der Weissblechfabrikation), in vielen anderen Fällen gesundheitschädlich (wo man Schwefelsäure zu pharmaceutischen Präparaten, Genussmitteln, zur Weinsäurefabrikation u. s. w. gebraucht). Man ist daher oft gezwungen, die Schwefelsäure fabrikmässig von Arsenik zu befreien, namentlich wo man aus Kiesen käufliche Schwefelsäure zum Verkauf erzeugt.

mit Schwefelwasserstoff.

Das Mittel, welches man am gewöhnlichsten für diesen Zweck anwendet, unter anderen auf den Okerhütten am Harze, ist Schwefelwasserstoff aus Schwefeleisen entwickelt. Man schmilzt dort vorwiegend Doppelschwefeleisen haltende Kiese mit an Eisenoxydul reichen Schlacken auf dem Krummofen zusammen und erhält ein Product, welches hauptsächlich aus Einfach-Schwefeleisen besteht. Daraus entwickelt man den Schwefelwasserstoff in Bleigefässen durch Uebergiessen mit etwa 3 Thln. Wasser und ebenso viel Schwefelsäure aus der Vorkammer.

Bekanntlich zersetzen sich Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure einander, unter Bildung von Wasser und Ausscheidung von Schwefel, um so mehr, je concentrirter die Schwefelsäure. Zum Behuf der Fällung mit Schwefelwasserstoff muss die Säure deshalb auf 46° B. verdünnt werden, ein grosser Nachtheil, insofern das zugesetzte Wasser später bei der Concentration wieder verdunstet werden muss. Die Fällung geschieht in flachen Behältern von Blei mit durch Wasserverschluss dicht gehaltenen Deckeln; nachdem die zu reinigende Säure mit Dampf auf 60° C. erwärmt ist, lässt man den Schwefelwasserstoff aus vier Bleiapparaten einstreichen. Wenn die Säure anfängt milchig zu werden, so ist dies ein Zeichen, dass die Fällung des Arsensiks beendigt ist. Man lässt dann die Säure sechs Stunden lang ruhig zum Absitzen stehen, zieht das Klare ab und lässt das Trübe auf ein Filter aus Asbest zwischen durchlöchernten Bleiplatten. Der ausgefällte Arsenik sammelt sich in solcher Menge an, dass man mit der Absicht umgeht, ihn auf verkäufliche Producte zu verarbeiten.

Die Ausfällung des Arsensiks durch Schwefelwasserstoff ist nie ganz vollkommen. Der Apparat von Marsh zeigt stets noch einen kleinen Rückhalt. Wöhler fand in der gereinigten Säure der Okerhütten durchschnittlich noch 3 Thle. Arsenik in 100000 Gew.-Thln. concentrirter Schwefelsäure.

mit Schwefelbarium.

In Frankreich bedienen sich viele Fabriken statt des Schwefelwasserstoffs, des Schwefelbariums. Mit dem Schwefelarsenik fällt dann schwefelsaurer Baryt nieder. Durch beide Mittel, den Schwefelwasserstoff wie das Schwefelbarium geht daher etwas Schwefelsäure, aber in unerheblicher Menge verloren.

Der Arsenik ist meist als arsenige Säure vorhanden. Setzt man

damit behafteter Schwefelsäure zerriebenes Chlornatrium zu, so wird dies zu schwefelsaurem Natron, während Chlorwasserstoffsäure frei wird, die sich mit der arsenigen Säure zu Arsenschlorür (AsCl_3) und Wasser umsetzt. Zweckmässiger geschieht dies durch Einleiten von Chlorwasserstoffsäuregas unmittelbar (Buchner). Das Arsenschlorür bietet durch seinen verhältnissmässig niedern Siedpunkt (125°C.) ein Mittel, es von der bei viel höherer Temperatur (327°C.) siedenden Schwefelsäure zu trennen. Zuweilen ist Arsenik auch als Arsensäure vorhanden; in diesem Fall muss die Schwefelsäure zuvor mit etwas Holzkohle gekocht werden; es wird dann die Arsensäure durch gebildete schweflige Säure zu arseniger Säure reducirt. Die Reinigung mit Chlornatrium oder Chlorwasserstoff ist jedoch für die Fabrikation im Grossen nicht eben praktisch und eigentlich nur für die Rectification der Schwefelsäure im Kleinen angegeben.

Das Blei ist als schwefelsaures Bleioxyd in der Schwefelsäure, weil darin etwas löslich, zugegen. Bei der Reinigung der Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoff wird es mit ausgefällt. Das Eisen ist als wasserfreies schwefelsaures Eisenoxyd darin vorhanden, welches sich mitunter in weissen, beim Verdünnen mit Wasser sich wieder auflösenden Krystallen abscheidet. Die übrigen Körper finden sich nur in verschwindender Menge.

.Verstärkung der Kammersäure.

Wenn man verdünnte Schwefelsäure, wie die Kammersäure, zum Sieden erhitzt, so entweichen Dämpfe, welche aus viel Wasser und Schwefelsäure bestehen; die Menge der letzteren ist anfangs sehr gering, nimmt aber allmählich zu bis sie an der Luft zuletzt dichte weisse Nebel bildet. Dabei steigt der Siedpunkt der Kammersäure, anfangs etwa 130°C. , in gleichem Schritt auf 200°C. , auf 300°C. und wird zuletzt mit 338°C. (Marignac) unveränderlich. Die rückständige Flüssigkeit ist alsdann nicht Schwefelsäurehydrat, wie man gewöhnlich annimmt, sondern eine Säure, die nach Marignac noch 1,5 Proc., nach Roscoe noch 1,2 bis 1,6 Proc. Wasser mehr enthält, als das einfache Hydrat $\text{SO}_3 \text{HO}$. In der That, wenn man das reine, etwa durch Abkühlen von concentrirter Schwefelsäure und Umkrystallisiren gewonnene, also von überschüssigem Wasser freie Hydrat erhitzt, so beginnt es von 30° bis 40°C. an zu rauchen und Nebel von wasserfreier Schwefelsäure auszustossen; bei 290°C. tritt das Sieden ein und die Temperatur steigt allmählich auf 338°C. , wo dann keine rauchende Säure mehr übergeht (Marignac). Durch Eindampfen in offener Luft ist es daher nicht möglich, eine Säure von mehr als etwa 98 bis 99 Proc. Hydrat zu erhalten.

Verhalten
der Säure
beim Er-
hitzen.

Zur Verstärkung der Kammersäure ist indessen zur Zeit ein anderer Weg nicht gegeben, als die Austreibung des Wassers durch Wärme. Wenn

Verstär-
kung.

Verstär-
kung; Mate-
rial: Blei;

das Blei für die Fabrikation der Säure vorzüglich geeignet erscheint, so gilt dies nicht in gleichem Grad bei der Verstärkung derselben. Das Blei wird in der Siedhitze durch eine Säure von 63° B. noch nicht merklich, aber alsbald angegriffen, wenn die Grädigkeit diesen Punkt überschreitet. Concentrirte Säure von 66° B. greift das Blei in der Kälte nicht merklich, aber weit unter ihrem Siedepunkte, (nämlich um die Temperatur von 200° C.), stark an; der Schmelzpunkt des Bleies ist etwas niedriger, als die Siedetemperatur jener Säure. Auch stösst Schwefelsäure von 63° B. beim Erhitzen schon eine Menge von sehr lästigen sauren Dämpfen aus. Es folgt aus diesem Verhalten, dass die Verstärkung der Schwefelsäure in Bleigefässen nur bis zu einem gewissen Grad, höchstens 63° B., möglich ist; in der Ausübung beschränkt man sie auf 60° bis 62° B.

Von da ab ist die weitere Concentration nicht nur wegen des stärkern Angriffs der Säure und der anzuwendenden höhern Temperatur bis 338° C., also in Bezug auf das Material der Gefässe, sondern auch durch den Umstand schwieriger, dass man die sich entwickelnden Dämpfe wegen ihres wachsenden Gehaltes an Schwefelsäure aufsammeln und verdichten muss. Die Gefässe für die weitere Verstärkung müssen Destillirapparate sein. Dafür sind nur zweierlei Materialien zulässig: Glas und Platin.

Glas und
Platin.

In der ersten Zeit griff man natürlich zum naheliegendsten, zu Glasretorten, aber mit wenig Befriedigung. Es waren damals nur kleine Retorten von geringem Inhalt und schlechter Qualität zu bekommen, man bedurfte also, um mit der Fabrikation Schritt zu halten, eine übermässige Anzahl davon. Zersplitterung der Arbeit, häufiger Bruch durch Zugluft und dergleichen, Verlust an Schwefelsäure, Gefahr für die Arbeiter waren die Folgen. Inzwischen hatte sich die Metallurgie des Platins entwickelt aus der Erfindung von Wollaston, Zaine und Bleche durch Zusammenschweissen von Platinschwamm herzustellen; man hatte nachgerade gelernt Destillirblasen aus diesem Metall von 30 bis 50 Kilogramm Gewicht bei 200 bis 300 Ctr. Inhalt herzustellen, welche grosse Dauer, Sicherheit der Arbeit, Leichtigkeit der Behandlung und bedeutende Leistung versprachen. Diese hohen Vortheile, gegenüber den grossen Verlusten durch die Glasretorten, überwogen die Scheu vor dem allerdings äusserst bedeutenden Anlagecapital von 40 000 bis 50 000 Frs., um so mehr, als eine einzige Blase (bei einer Leistung von 2000 bis 3000 Liter, bei ganz grossen Blasen zu 59 Kilogramm Gewicht sogar von 4000 Kilogramm Schwefelsäure von 66° B. in 24 Stunden) für jede Fabrik genügte. Nach Wollaston's Verfahren hergestelltes Platin giebt leicht unganze, etwas poröse Bleche, die heisse Schwefelsäure durchsickern lassen; auch war man genöthigt, bei Herstellung und Reparatur der Blasen sich des Goldes als Loth zu bedienen, des einzig zulässigen aber auch weitaus kostspieligsten Metalls. Nachdem später Deville gelehrt hatte, das Platin pfundweise in Oefen aus Kalk vor dem Sauerstoff-Leuchtgasgebläse zu schmelzen, waren auch diese Mängel überwunden. Man goss Zaine von 20 und von 25 Kilogramm (Matthey in London sogar einen von 100 Kilogramm.), welche

vollkommen dichte, weit dauerhaftere und billigere Blasen lieferten, deren Fugen mit geschmolzenem Platin, nicht mehr mit Gold, gelöthet wurden. Material;
Glas und
Platin.

Mit der steigenden Zunahme des Verbrauchs an Schwefelsäure und dem vermehrten Nachdruck den die Industrie darauf legte, diesen wichtigen Stoff möglichst billig zu erhalten, trat neuerdings — und zwar zuerst in England — wiederum ein Rückschlag mit dem Bestreben ein, sich von einem so theuren Hilfsmittel wie die Platinblasen gänzlich loszumachen. Die Glashütten liefern heutzutage grosse Retorten von 25 Lit. Inhalt ohne Schwierigkeit; durch Anwendung von Sandbädern, durch Abhaltung der kalten Luftströme von dem Hals und freistehenden Theil der Retorten, durch Umgebung mit Mänteln, Heizen der für die Destillation bestimmten Werkstätten, namentlich aber durch sorgfältige Kühlung des Glases, endlich durch zweckmässigere Einrichtung zum Auffangen der Säure im Fall eines Bruchs, brachte man es dahin, dass die Anschaffung von Glasretorten und die Unterhaltung des Betriebes damit auf die Hälfte der Zinsen vom Capital der Platinblasen sank. Die Platinblasen fingen an zu verschwinden, in England werden $\frac{1}{10}$, in Lancashire sowie im Süden und Norden von Frankreich, alle concentrirte Schwefelsäure in Glas gemacht; in Belgien hat man beides, in Deutschland bedient man sich ziemlich ausschliesslich des Platins.

Von wesentlicher Mitwirkung bei der Verdrängung des Platins war ausserdem die Erfahrung, dass sich die chemische Beständigkeit der Platinblase im Dienst der Schwefelsäureconcentration nicht so ganz bewährte. Eine Platinblase, die im regelmässigen Betrieb in 24 Stunden 4000 Kilogramm concentrirte Säure lieferte, verlor nach Scheurer-Kestner auf 1000 Kilogr. erzeugte Säure, zu Anfang, (also noch neu) 1 Grm., später (also längere Zeit gebraucht) im Durchschnitt 2 Grm., d. i. 8 Grm. täglich. Darnach würde eine Blase von 50 Kilogr. Gewicht in 18 Jahren völlig von der Schwefelsäure aufgelöst, also lange vorher schon unbrauchbar. Die Ursache von der Auflöslichkeit des Platins in der Säure ist in der Beimischung von Salpetersäure oder salpetriger Säure, sowie von Chlor (aus dem im Salpeter enthaltenen Chlornatrium) zu suchen.

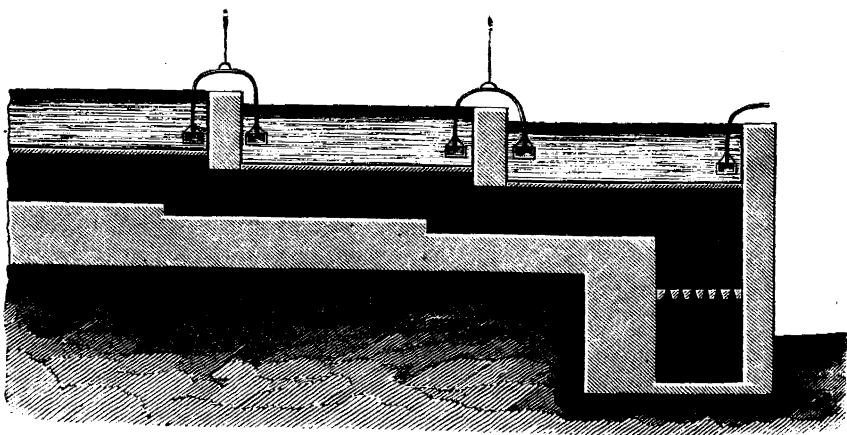
Die Platinfabrikanten ihrerseits erkannten, dass sie, um die Concurrenz der Glasretorten zu halten, Blasen liefern müssten für den fünften bis sechsten Theil des seitherigen Preises, die bei unverminderter Leistung dem Angriff besser widerständen. Den niedern Preis erstrebte man zunächst durch Verminderung des Platingewichtes; indem man die Einrichtung traf, dass die Blase nur am Boden geheizt wird, konnte man die Wände beträchtlich schwächer machen. Matthey u. Comp. in London lieferten Apparate zu $\frac{1}{4}$ des bisherigen Gewichtes für 11625 Frcs. bei einer Leistung von 3000 Kilogr. Säure von 66° B. in 24 Stunden. Ein zweites Mittel besteht darin, dass man Deckel und Helm der Blase von Blei anfertigt und mit einer Einrichtung zum Kühlen gegen allzuhohe Temperatur versieht; Baist erhielt u. a. aus einer solchen Blase 2400 bis 2500 Kilogr. Säure

von 66° B. in 24 Stunden. — Um ferner die Leistung der Blase zu vermehren, oder was dasselbe ist die Arbeit zu beschleunigen, traf man die Einrichtung, dass die an den Seitenwänden verdichtete Säure, anstatt wie früher in die Beschickung der Blase zurückzufließen, nach aussen geführt wurde; Blasen der Art lieferten bei 300 Lit. Inhalt 3500 Lit. fertige Säure in 24 Stunden. — Zu einem grössern Widerstand des Metalls gegen die Säure gab die Beobachtung, dass manche Legierungen des Platins, namentlich mit Iridium und Rhodium, viel beständiger sind als das Platin für sich, ein passendes Mittel an die Hand. Scheurer-Kestner liess zwei Schalen in dem Apparat zur Verstärkung der Schwefelsäure zwei Monate lang mitkochen: die aus Platin hatte 19,7 Proc., die aus Osmium-Iridium nur 8,9 Proc. am Gewicht verloren*). — Dieser Verbesserungen ungeachtet hat die Anwendung von Glasretorten grosse Fortschritte gemacht.

Betrieb der
Bleipfannen.

Was die Einrichtung anbelangt, deren man sich im Grossen zum Verstärken der in den Kammern gewonnenen Säure durch Eindampfen bedient, so besteht diese zunächst aus einer staffelförmigen Anordnung von Bleipfannen, Fig. 109, von 40 bis 50 Centim. Tiefe, jede folgende

Fig. 109.



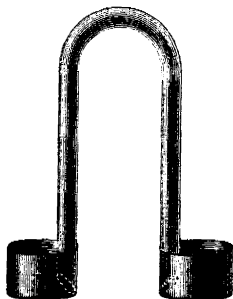
etwa 6 Centim. niederer stehend als die vorhergehende. Man hat solche Anordnungen wohl mit 3 Pfannen, besser und gewöhnlicher mit 4 bis 5 Pfannen; in jeder einzelnen wird die Säure auf eine gewisse Concentration gebracht (z. B. in der ersten auf 54° B., in der zweiten auf 56° B., in der dritten auf 58° B., in der vierten auf 60° B.) und dann in die folgende abgelassen. Die Pfannen ruhen auf Eisenplatten und werden mit

*) Legierungen des Platins mit 21,3 Proc. Iridium sowie 23,3 Iridium und 1,7 Rhodium sind noch hämmerbar, sehr fest und in Königswasser kaum mehr auflösbar (Deville).

zwei Feuerungen geheizt, eine unter der ersten, eine unter der dritten Pfanne. Wo man die Verstärkung in Platinblasen weiter betreibt, dient die Abhitze dieser letzteren als zweite Feuerung. Zum Entleeren der Pfannen in die nächst folgende dienen die sehr zweckmässig eingerichteten Heber aus weiten Bleiröhren, Fig. 110. Sie bleiben stets gefüllt und werden ein- für allemal über die Scheidewand zwischen zwei Pfannen

Betrieb der
Platin-
blasen.

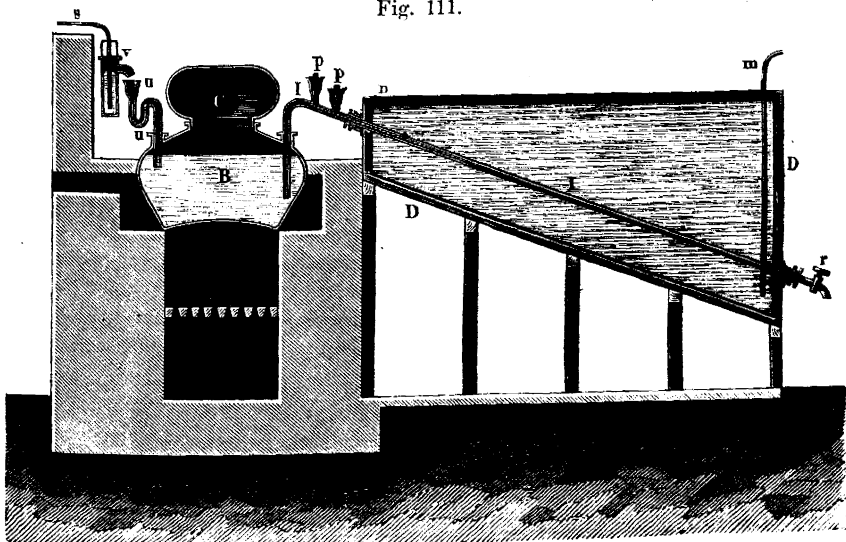
Fig. 110.



aufgehängt. Wie man sieht sind die Mündungen der beiden Schenkel mit angehängten Bleitiegeln versehen. Hebt man die Vorrichtung aus der Flüssigkeit heraus, so bleiben diese Tiegel, mithin auch die Heber, gefüllt; senkt man sie über die Scheidewand unter die Flüssigkeit, so wird die Flüssigkeitssäule des in die tieferstehende Pfanne tauchenden Schenkels länger sein, als die Säule in der höher stehenden Pfanne und die Schwefelsäure wird aus dieser durch den Heber abfließen. Damit sie vollständig abläuft, giebt man der Pfanne an der Stelle unter dem Heber eine Vertiefung.

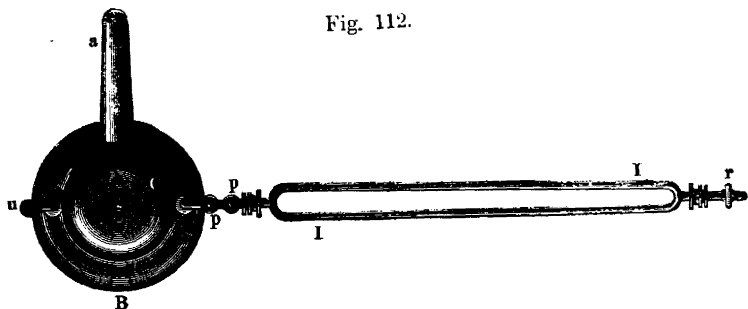
In vielen Fällen, wo man (in Sodafabriken z. B.) die Schwefelsäure nur zum Selbstgebrauch verwendet, ist die in der Pfanne auf 60° bis 62° B. gebrachte Säure fertiges Product. Wo man die Säure weiter versendet und nicht unnöthiger Weise Wasser transportiren will, wo

Fig. 111.



man ferner eine höhere Concentration nicht entbehren kann (wie bei der Goldscheiderci u. s. w.), folgt die Verstärkung auf 66° B. in der Platinblase B, Fig. 111 a. v. S. Sie ist mit einem in Fig. 112 näher ersichtli-

Fig. 112.



chen Helm *C* mit Helmrohr *a*, dann mit einer Vorrichtung zum Zulassen der Säure aus den Pfannen, endlich mit einer Vorrichtung zum Ablassen der concentrirten Säure versehen. Die erstere besteht aus einem stets gefüllten Bleiheber *s*, dessen der Blase zugewendeter Schenkel in eine beweglich aufgehängte Bleikanne *v* taucht. Beim Senken dieser Kanne beginnt die Schwefelsäure aus der letzten Pfanne in dieses Gefäß, sobald dies voll ist, durch das zweimal gebogene Rohr *uu* in die Blase abzufließen; umgekehrt durch Heben von *v* kommt der Abfluss zum Stillstand. Zum Abziehen der fertigen Säure aus der Blase dient der gegenüberstehende Heber *I*. Er ist von Platin, etwa 1.5 Centim. weit, der kurze Schenkel in die Blase eintauchend, der grössere sehr lange Schenkel in eine Kühlvorrichtung *D* gelagert. Diese ist entweder ein Trog, wie in der Abbildung, mit Zufluss von kaltem und Abfluss von heissem Wasser, oder ein Liebig'scher Kühler. Das Kühlen der ablaufenden Säure ist darum nothwendig, weil man sie sogleich in die Glasballons zum Versenden ablässt und diese sonst zerspringen würden. Nahe am Scheitel des Hebers befinden sich zwei Mundstücke *p, p* mit Ventilen zum Füllen, eines zum Eingiessen der Säure, eines zum Auslassen der Luft; während des Füllens ist die Mündung des längeren Schenkels mittelst des Hahnes *r* geschlossen. Die aus der erhitzten Säure aufsteigenden Dämpfe entweichen durch den Helm und das Helmrohr in eine Bleischlange mit eiförmigem Querschnitt, worin sie verdichtet werden; sie geben eine Säure von durchschnittlich 15° B. Zuweilen, aber nicht immer, sind die Blasen noch mit einem Schwimmer von Platin versehen, welcher die Dichte der Säure anzeigt.

Es giebt zwei Arten, mit der Platinblase zu arbeiten. Nach der einen Art fliesst die fertige Säure ununterbrochen in einem etwa strohhalm-dicken Strahl durch den Platinheber in die Glasballons, während die Säure aus den Bleipfannen ebenso ununterbrochen durch *s* und *v* zuströmt. Die andere Art besteht darin, dass man die Blase mit Säure füllt, dann abdampft bis der Inhalt auf 66° B. gekommen ist und nun denselben in

Ballons entleert, die Blase von Neuem füllt u. s. f. In diesem Falle, wo die Säure in stärkerem Strom ablaufen muss, wenn man nicht zuviel Zeit verlieren will, pflegt man den längeren Schenkel, s. Fig. 112, in zwei Röhren zu theilen, um mehr Kühlfläche zu erhalten; bei dem ununterbrochenen Gang ist das Heberrohr unzertheilt.

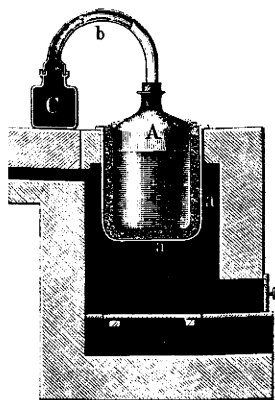
Betrieb der
Platinbla-
sen

Bei der Abkühlung muss man sich so einrichten, dass dieses Rohr bei seinem Eintritt mit kochendem oder heissem, nicht mit zu kaltem Wasser umgeben ist, weil erfahrungsmässig das Platin durch schroffen Uebergang von Hitze in Kälte kurz wird und an solchen Stellen leicht Bruch entsteht. Eine andere Stelle, an der leicht Unordnungen vorkommen, ist da, wo das Helmrohr des Kessels mit der Bleischlange zusammenstösst. Das Blei wird dort auffallend leicht durchfressen. Um diesem Uebel vorzubeugen, giebt man diesem Theil des Bleirohrs eine bauchige Erweiterung, in welcher etwas Flüssigkeit zurückgehalten wird, so dass die ersten Tropfen verdichteter Dämpfe auf diese und nicht unmittelbar auf das Blei treffen.

Beim Eindampfen der Schwefelsäure in Glas stellt man zehn bis zwanzig Retorten in einer Doppelreihe, in einem sogenannten Galeerenofen, über einer gemeinschaftlichen Feuerung zusammen. Jede Retorte sitzt in einem besondern Sandbad und ist durch einen Vorstoss mit einer Steinflasche als Vorlage für die übergelassene verdünnte Säure verbunden. Sobald die Säure in der Retorte die richtige Stärke erreicht hat, lässt man sie erkalten, um sie dann in die Ballons zu entleeren und die Retorte frisch zu beschicken. Die Retorten müssen wenigstens fünf Destillationen aushalten. Man sieht leicht ein, dass die Verstärkung der Schwefelsäure in Retorten mehr Bedienung, also auch mehr Arbeitslohn kostet als die Platinblasen; je geräumiger die Retorten sind, je mehr vertheilen sich die Kosten.

der Glas-
retorten.

Fig. 113.



Aus diesem Grunde hat man in vielen englischen Fabriken statt eigentlicher Retorten grosse Glasgefässe A, Fig. 113, von 136 Liter Inhalt angenommen; sie sitzen in einem gusseisernen Sandbad aa von gleicher Form und werden mittelst des gebogenen Glasrohres b mit der bleiernen Vorlage C so verbunden, dass der erweiterte Rand von b in eine mit Säure gesperrte Rinne am Hals der Vorlage taucht. Jede Destillation liefert 87 Lit. (160 Kilogramm) concentrirte Schwefelsäure. Während der Arbeit ist der obere Theil des Gefässes A durch eine übergestürzte

Kappe von Thon gegen Abkühlung und Zugluft geschützt.

Ausser der Verstärkung der Schwefelsäure in Platinblasen und in

Verstärkung; sonstige Methoden.

Glas hat sich bis jetzt kein anderer von den verschiedenen im Lauf der letzten beiden Jahrzehnte in Vorschlag gekommenen Wege bewährt.

Das Abdampfen im Vacuum, d. h. geschlossenen Gefässen mit Luftverdünnung, ist von Kuhlmann, später auch von Keller versucht. Der Siedepunkt der Schwefelsäure von 66° B. sinkt bei einer Luftverdünnung entsprechend 10 Centim. Quecksilber auf 215° C., bei einer Verdünnung entsprechend 3 bis 4 Centim. Quecksilber auf 190° bis 195° C. herab. Die niedrigste Temperatur, auf welcher der Siedepunkt solcher Säure im Vacuum herabzubringen ist, liegt zwar schon tiefer als der Punkt, bei welchem das Blei angegriffen wird, aber diesem Wärme-grad immer noch sehr nahe. — Claugh gedachte die Concentration der Säure in Bleipfannen bis 66° B. zu treiben, indem er diese Pfannen nicht vom Boden aus erhitzt, sondern den Zug des Feuers über den Spiegel der Flüssigkeit gehen lässt. Der Boden der Bleipfanne ist von innen gegen die Säure durch ein Futter aus Thonsteinen, von aussen durch Abkühlung mittelst eines Stromes von kaltem Wasser geschützt, der in dem Zwischenraum circulirt zwischen der Bleipfanne und der ihr als Unterlage dienenden eisernen Pfanne. Allmähliches Zerfressen der Thonsteine, die der heissen Säure unmöglich auf Dauer widerstehen, Verunreinigung der Säure mit den Bestandtheilen des Thones, endlich grosser Verlust an Säure, die in die heissen Ofengase unverdichtet abdunstet, können hierbei nicht ausbleiben. — v. Seckendorff concentrirte die Säure nicht durch Abdampfen, sondern durch eine eigentliche Destillation oder Rectification aus gusseisernen Retorten mit soviel Sand oder Gyps gefüllt, dass die Säure damit einen dicken Brei bildet. Die zuerst übergehende schwache Säure wurde unmittelbar in die Bleikammer geleitet, die nachfolgende von 66° B. besonders aufgefangen. — Gossage machte den Versuch mit einer Einrichtung nach Art der Gay-Lussac'schen (S. 322), worin die Verstärkung der durch eine Säule Kieselsteine herabrieselnden Kammersäure durch einen in entgegengesetzter Richtung durchgetriebenen Strom heisser Luft bewerkstelligt wird. In der That gelang es die Säure auf 66° B. bei einer weit niedrigeren Temperatur zu bringen als nach dem gewöhnlichen Verfahren; umgekehrt entführt aber auch unter diesen Umständen das ausgetriebene Wasser ungleich mehr Säure wie sonst. — Auch der Gedanke der Anwendung von emailirten gusseisernen Geschirren ist aufgetaucht, aber mindestens sehr gewagt.

Schwefelsäureballons.

Die concentrirte Schwefelsäure von 66° B. wird in die bekannten etwa zwei Centner fassenden grossen Glasflaschen oder „Ballons“ zur Versendung verpackt. Ihre Dichte beträgt gewöhnlich nicht über 1,830. Sie enthält folglich mehr Wasser als reines Hydrat (specif. Gew. 1,8426), und zwar etwa 7 bis 8 Proc., ist nicht farblos wie dieses, sondern bräunlich gelb und vom Kammerbetrieb her mit verschiedenen Beimengungen behaftet, so namentlich Verbindungen der salpetrigen Säure, schwefelsaures Blei, schwefelsaures Eisenoxyd und Arsenikverbindungen.

Sonstige Methoden der Schwefelsäurefabrikation.

Der Bedarf an Schwefelsäure in seiner ganzen ungeheuern Ausdehnung wird heutzutage nach einem der beschriebenen Verfahren in Bleikammern gewonnen. Zahlreiche anderweitige Methoden sind zwar in den letzten zwanzig Jahren aufgetaucht, aber keine über das Stadium des blossen Vorschlages oder des blossen Versuches hinaus zur Einführung gelangt. Einige haben lediglich den Zweck, bei dem bisherigen Verfahren die kostspieligen Bleikammern zu umgehen; andere suchen die schweflige Säure durch Chlor, noch andere durch katalytische Wirkung von porösen Substanzen oder leicht oxydirbaren Körpern mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden; eine vierte Reihe endlich sucht die Schwefelsäure aus ihren Salzen und zwar dem Gyps oder dem schwefelsauren Blei darzustellen. Eine kurze Uebersicht und Hindeutung auf das Charakteristische der verschiedenen Methode dürfte genügen.

I. Oxydation der schwefligen Säure durch Salpetersäure ohne Bleikammern.

M'Dougal und Rawson leiten ein Gemisch von schwefliger Säure und Luft durch eine Reihe von (Steinzeug-) Gefässen, das erste mit Salpetersäure, die folgenden mit Wasser (zur Regeneration der Salpetersäure) gefüllt, ohne Anwendung von Wärme (1849). Methoden von Dougal und Rawson.

Persoz leitet schweflige Säure durch mit 4 bis 6 Vol. Wasser verdünnte Salpetersäure von 100° C.; die salpetrigen Dämpfe werden ebenfalls unter Mitwirkung von Wasserdampf und Luftsauerstoff wieder in Salpetersäure verwandelt. Persoz.

Hunt liess Luft mit schwefliger Säure durch Kokethürme streichen, in welcher salpetrige Säure haltende Schwefelsäure herabtröpfelt. — Aehnlich Verstraet, der neuerdings wieder auf die Oxydation durch Salpetersäure in mit Koke gefüllten Säulen aus Glocken von Steinzeug kam. — Gossage versuchte die Oxydation der schwefligen Säure auf kaltem Wege. Er entzieht zuerst dem Gasgemenge, wie man es durch Rösten von Kiesen etc. erhält, die schweflige Säure in Kokethürmen (S. 322) mit Wasser und bietet die so gewonnene flüssige Lösung in ebensolchen Kokeapparaten durchströmender Luft dar. — Hunt.
Verstraet.
Gossage.

II. Oxydation der schwefligen Säure durch Katalyse.

Wöhler fand (1852), dass ein Gemenge von schwefliger Säure mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft über schwach glühendes Eisenoxyd, Kupferoxyd oder Chromoxyd geleitet, sogleich dicke weisse Nebel von Schwefelsäure bildet. Auf den Okerhütten am Harze angestellte Versuche erwiesen dieses Verfahren für die praktische Ausführung nicht geeignet, theils Wöhler.

Sonstige
Methoden
von:

weil die Oxydation der schwefligen Säure nicht rasch und kräftig genug vor sich ging, theils weil die Schwefelsäure dabei als Anhydrid auftritt, welches mit anderen Gasen, also hier mit Stickstoff und Luft, gemengt nur sehr schwer und unvollkommen sich verdichten lässt.

Schon vorher (1848) hatte Schneider in gleichem Sinn Bimsstein angewendet, Blondeau Thon in Vorschlag gebracht. Schmerfahl und Bouck liessen sich 1856 den Asbest patentiren. Dabei ist immer Hitze angewendet. — Ebenso lässt Petrie ein auf 300° erhitztes Gemenge von schwefliger Säure mit Luft durch eine Säule von aufgehäuften Kieselsteinen streichen.

Petrie.

III. Oxydation der schwefligen Säure mit Chlor.

Hahner

Hahner nahm 1855 ein Patent auf einen Apparat, worin Chlor auf schweflige Säure bei Gegenwart von Wasserdampf einwirkt. Es entsteht Schwefelsäure und Salzsäure, welche verdichtet und durch Destillation voneinander getrennt werden. — Ganz denselben Vorgang hat sich Macfarlane patentiren lassen. Eine Abänderung besteht darin, dass er ein Gemenge von je 1 Atom Schwefelkies und Kochsalz mit 4 Atomen Eisenoxyd glüht. Es entwickelt sich anfänglich bei niederer Temperatur schweflige Säure, später bei gesteigerter Hitze Chlor. Die schweflige Säure eines im Beginn der Zersetzung stehenden Ofens wird durch einen zweiten Ofen geleitet, der in der Chlorentwicklung begriffen ist, und Wasserdampf zugelassen. — Persoz wendet bei seinem (unter I.) erwähnten Patent statt verdünnter Salpetersäure auch ein Gemisch von Salpeter oder Salpetersäure mit Salzsäure, also Königswasser, an.

Macfarlane

Persoz

IV. Anwendung des Gypses zur Schwefelsäurefabrikation.

a. Schweflige Säure aus Gyps.

Tilghman

Cari-Mantrand

Siemens

Tilghman leitet Wasserdampf über glühende Gypsstücke; es bleibt Aetzkalk zurück, während sich schweflige Säure und Sauerstoff mit etwas Schwefelsäure entwickelt. — Cari-Mantrand setzt rothglühenden schwefelsauren Kalk einem Strom von Salzsäuregas aus; es bildet sich Chlorcalcium, während die Schwefelsäure zum Theil als solche, zum Theil in schweflige Säure und Sauerstoff zersetzt übergeht (ebenso wirkt ein Strom von Chlor unter gleichen Umständen). Die Nothwendigkeit, viel und trockne Salzsäure anzuwenden, ist ein wesentliches Hinderniss der Anwendung dieses Verfahrens. — O. Siemens zersetzte ein geschmolzenes Gemisch von gleichen Theilen Gyps und Kochsalz durch Wasserdampf. Es bleibt basisches Schwefelcalcium (2CaS , CaO) (nebst geringen Mengen Schwefelnatrium, unterschweflig- und schwefligsaurem Natron) und entwickelt sich reichlich schweflige Säure neben Salzsäure und einer nicht unbeträchtlichen Menge Schwefelwasserstoff. Da sich dieser mit der schwefligen Säure zersetzt, so wurde in die geschmolzene Masse neben Wasserdampf zugleich Kohlensäure eingeleitet. Heftiges Aufwallen und Verstopfung der Röhren durch fortgerissene Theile machen den Process misslich. —

Kuenzi entwickelt aus Gyps, durch Zusammenschmelzen mit Quarz, Thon, Kuenzi Sand und dergleichen zu einer leichtflüssigen Schlacke, schweflige Säure mit Sauerstoff.

b. Schwefelwasserstoff aus Gyps.

Cari-Mantrand zersetzt ein Gemenge von Gyps mit Kohle in der Glühhitze durch Salzsäuregas, wobei sich Chlorcalcium, dann Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff und freier Schwefel bildet. — Köhsel zersetzt mit Kohle reducirtten Gyps durch Kohlensäure. Der entwickelte Schwefelwasserstoff soll verbrannt und in die Bleikammern geführt werden. Es kann dies bekannter Massen nur mit Nachtheil geschehen, weil mit dem Schwefel auch der Wasserstoff verbrennt und eine allzugrosse Masse Stickstoff in die Kammer gelangt.

c. Schwefelsäure aus Gyps.

v. Seckendorf zersetzt den Gyps mit Chlorblei in Wasser bei 75° C. zu Chlorcalcium und schwefelsaurem Blei. Ein Gemenge dieses letztern Salzes (5 Atome) mit Salzsäure von 21° B. (4 Atome) setzt sich bei 75° C. fast vollständig um in Chlorblei (welches wieder mit Gyps verarbeitet wird wie anfangs) und in Schwefelsäure. Man giesst die letztere von dem Chlorblei ab und concentrirt sie, wobei überschüssige Salzsäure weggeht, die man besonders verdichtet. Ganz derselbe Vorgang ist für Shanks in England patentirt. — Margueritte zersetzt phosphorsaures Bleioxyd mit Salzsäure; neben Chlorblei entsteht Phosphorsäure, welche mit Gyps geglüht sich in phosphorsauren Kalk und wasserfreie Schwefelsäure umsetzt. Indem man dieses Kalksalz und das erhaltene Chlorblei zusammen kocht, erhält man wieder Chlorcalcium und phosphorsaures Bleioxyd, womit man verfährt wie anfangs. Die Salzsäure bleibt demnach im Chlorcalcium und geht verloren.

V. Aus schwefelsaurem Blei.

Keller zerlegt schwefelsaures Blei in Wasser zertheilt mit Schwefelwasserstoff und erhält Schwefelsäure und Schwefelblei. Dies letztere verwandelt er durch Rösten wieder in schwefelsaures Blei. Es dürfte jedoch unmöglich sein, dies ohne Verlust zu bewerkstelligen.

Rauchende Schwefelsäure.

Allgemeines.

Während die Abscheidung der Schwefelsäure aus dem schwefelsauren Kalk schwierig, meist nur unter Zersetzung und auf Umwegen möglich ist, so genügt dazu bei anderen Salzen die blosse Hitze. So bei den zweifach-schwefelsauren Salzen der Alkalien, dann aber auch bei den einfach-schwefelsauren Salzen der Metalloxyde M_2O_3 , wie der Thonerde, namentlich auch dem Eisenoxyd, welche die Säure weit schwächer gebunden enthalten. In der That ist die von Alters her unter dem Namen „Nordhäuser Vitriolöl“ oder „rauchende Schwefelsäure“ bekannte Säure aus schwefelsaurem Eisenoxyd, welches wiederum als Nebenproduct des Vitriols (schwefelsauren Eisenoxyds) abfällt (daher der Name Vitriolöl), gewonnen. Der Vitriol ist heutzutage nicht mehr das einzige Material, seit die Franzosen angefangen haben, sich des doppelt-schwefelsauren Natrons zu bedienen.

Früher hatte die Fabrikation dieser Art von Schwefelsäure aus Vitriol ihren Hauptsitz auf dem Harz und seiner Umgegend (Nordhausen), hat sich aber fast ganz von dort weg nach Böhmen gezogen, seit die günstigen Bedingungen einer vortheilhaften Erzeugung da eben so eingetreten, als dort geschwunden sind.

Aus Vitriol; in Böhmen.

In Böhmen hängt die Fabrikation des rauchenden Vitriolöls mit der des Vitriols aus Eisenkiesen zusammen. Nachdem diese soweit abgeröstet sind, dass sie etwa 12 bis 15 Proc. ihres Schwefels abgegeben haben, lässt man sie mehrere Jahre an der Luft liegen und verwittern. Wenn diese Verwitterung hinreichend weit fortgeschritten, unter Ausblühung von Salzen (schwefelsaures Eisenoxydul), so schreitet man zum Auslaugen und Krystallisiren des Vitriols. Es bleibt eine Mutterlauge, welche nur auf Vitriolöl aufgearbeitet wird.

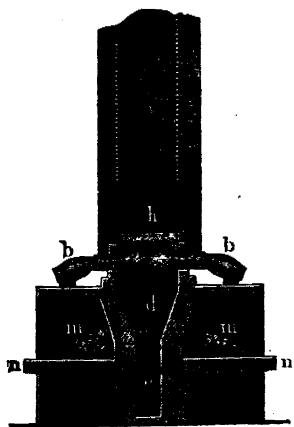
Das schwefelsaure Eisenoxydul kann eine längere Zeit der Luft ausgesetzt sein, ohne Sauerstoff aufzunehmen. Dies geschieht natürlich auch während der Verwitterung der Kiese mit dem schon gebildeten Vitriol unter Bildung von basischem unlöslichen und gewöhnlichem löslichen schwefelsauren Eisenoxyd. Auch auf in Wasser gelösten Vitriol setzt sich die Wirkung des Sauerstoffs und mithin die Bildung von schwefelsaurem Eisenoxyd fort. Dieses Salz krystallisirt nicht unter den Umständen, wie sie in den Vitriolwerken gegeben sind und sammelt sich daher in der Mutterlauge an. Diese Mutterlauge bestehen somit aus schwefelsaurem Eisenoxyd, aus schwefelsaurem Eisenoxydul, aus schwefelsaurer Thonerde und einigen anderen Beimischungen in geringerer Menge. Man verdampft sie in eisernen Kesseln bis zur Syrupsconsistenz, dann in Flämmöfen unter Umrühren zur Trockne und calcinirt sie darin bei sehr mässiger Hitze, um das Eisenoxydul möglichst in Oxyd zu verwandeln. Alle drei Basen der Mutterlauge, das Eisenoxydul, das Eisenoxyd und die

Thonerde, geben zwar in der Hitze ihre Schwefelsäure ab, aber mit sehr ungleichem Vortheil für den Fabrikanten. Nur das Eisenoxyd giebt sie vollständig und unzersetzt ab; das Oxydulsalz giebt sie zwar ebenfalls vollständig ab, reducirt aber die Hälfte zu schwefliger Säure indem es sich in Oxyd verwandelt ($2 \text{FeO}, \text{SO}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3 + \text{SO}_2$). Bei der Temperatur, in welcher die Thonerde ihre Schwefelsäure entlässt, zersetzt sich diese gänzlich in schweflige Säure und Sauerstoff. Je vorwiegender daher das calcinirte Salz der Mutterlauge aus schwefelsaurem Eisenoxyd besteht, um so höher die Ausbeute. Es scheint, dass man auch wohl calcinirten Eisenvitriol in Böhmen anwendet, sofern unter der Bezeichnung „calcinirter Vitriolstein“ obiges Product aus der Vitriolmutterlauge zu verstehen ist.

Die Destillation der wasserfreien Schwefelsäure erfordert eine hohe Temperatur und kann deshalb nur in kleineren aus Schmelztiegelmasse hergestellten Retorten oder Kruken mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ Kilogr. Beschickung vorgenommen werden, damit die Hitze gehörig bis in die Mitte vordringt. Diese Retorten sind in grösserer Anzahl in Galeerenöfen über einer gemeinschaftlichen Feuerung ganz nach Art der Oefen zur Destillation des Phosphors (Abth. I, S. 664) vertheilt. Jede Retorte ist mit einer be-

Oefen und
Retorten.

Fig. 114.



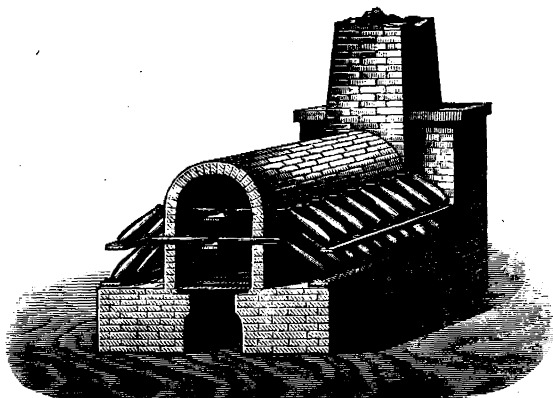
sondern Vorlage verbunden, in welche entweder Wasser, heutzutage gewöhnlicher englische Schwefelsäure, vorgeschlagen wird. Die Fig. 114 giebt die Einrichtung wieder, wie sie zu Hermsdorf gebräuchlich war, und zwar im Profil. Ueber der nämlichen Feuerung liegen zwei Reihen von Zersetzungsgefässen *a a*, sie sind mit den Hälsen in *c c* so eingemauert, dass die Mündungen der beweglichen Vorlagen *b b* bequem in dieselben eingeschoben und verkittet werden können. Wäre im Gegentheil der Hals der Retorten *a* in *b* eingelassen, so würde zu leicht Kitt in die Säure fallen. Der Rost *d* erstreckt sich durch die ganze Länge des Ofens nach dem Kamin *l* hin; *e* ist der Aschenfall und

m der Raum oder die Darre zum weitem Entwässern oder Trocknenhalten der calcinirten Masse, die auf der vorspringenden Platte *n* aufgehäuft liegt. Die Mauern *c c* sind von oben mit Thonplatten *h* bedeckt. Der böhmische Ofen, Fig. 115 (s. f. S.), ist, bis auf die doppelte Lage von Retorten, nicht wesentlich von dem beschriebenen verschieden. Die Retorten sind ungefähr $1\frac{1}{2}$ Fuss lang und am Halse 4 Zoll weit, die Vorlagen bei gleicher Länge von $1\frac{1}{2}$ zölliger Mündung und beide, 5 bis

Aus Vitriol
in Böhmen.

6 Linien stark, aus Schmelztiiegelmasse gefertigt. Die Oefen sind zu 12 (wie in Fig. 115) bis 30 Retorten auf jeder Seite eingerichtet, welche 3 Zoll von einander abstehen.

Fig. 115.



Ist die Beschickung der Retorten geschehen, so zündet man ein Flammenfeuer von trockenem Nadelholz an. Was zuerst übergeht, sehr wässerige Schwefelsäure mit viel schwefliger Säure, wird nicht aufgefangen. Sobald sich aber die grauen nebelartigen Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure zeigen, legt man die Vorlagen an und die eigentliche Destillation beginnt. Man feuert, bis die Retorten zuletzt eine Zeitlang weissglühen, im Ganzen etwa 24 bis 36 Stunden, so lange noch Säure übergeht. Hört dies auf und werden die Vorlagen kühl, so nimmt man sie sogleich ab, entleert und beschickt die Retorten aufs Neue — was mit einer eisernen Schaufel geschieht —, legt dieselben Vorlagen vor (ohne vorhergegangene Entleerung) und treibt ein zweites Mal ab u. s. f. Erst nach viermaligem Abtreiben der Retorten hat sich der Inhalt der Vorlagen bis zur Stärke des käuflichen Vitriolöls mit wasserfreier Schwefelsäure gesättigt. Man erhält auf diese Weise 45 bis 50 Proc. Säure vom trocknen Vitriol, welche in steinernen Krügen mit verkitteten Schraubenstöpseln versendet wird. — Der Rückstand, eine rothbraune erdige Masse, Colcothar oder Caput mortuum vitrioli genannt, kann als Anstreichfarbe benutzt werden.

Heutzutage sind die in Böhmen angeordneten Oefen viel grösser als die abgebildeten. In Davidsthal z. B. sind sie zum Betrieb von 218 Retorten mit drei Feuerungen eingerichtet. Die Retorten sind 48 Centim. lang und 8 bis 9 Centim. weit*). Die Vorlagen werden mit je 0,18 Liter

*) Man hat sie auch grösser, 80 Centim. lang bei 20 Centim. Weite.

englische Schwefelsäure beschickt. Die Destillation dauert 36 Stunden und liefert von 14 Ctr. calcinirter Masse $5\frac{1}{2}$ Ctr. rauchende Schwefelsäure, also 39 bis 40 Proc. Auf anderen Hütten, z. B. dem Procopi-Werke bei Kahr, schlägt man in den Vorlagen 90 Grm. Wasser vor (Knocke).

Prelier hat im Jahre 1848 ein Patent auf die Gewinnung von rauchender Schwefelsäure aus doppelschwefelsaurem Natron genommen und es scheint, dass diese Methode in Frankreich Eingang gefunden hat. Er bringt 100 Thle. schwefelsaures Natron mit 2 Thln. schwefelsaurem Kali und 2 Thln. schwefelsaurem Kalk in Retorten aus Sandstein, und giesst dann die erforderliche Menge concentrirte Schwefelsäure hinzu. Nach dem Anheizen kommt zuerst säuerliches Wasser, dann Schwefelsäure von 40° , von 50° , von 66° B., endlich rauchende Schwefelsäure. Wenn diese erscheint, d. h. wenn die in Wasser fallenden Tropfen des Destillates ein zischendes Geräusch verursachen, legt man die mit englischer Schwefelsäure beschickte Retorte an. Der Gehalt rauchender Schwefelsäure an schwefelsaurem Natron, den unter anderen Dietzenbacher beobachtete, hat wohl seinen Ursprung in dieser Bereitungsweise.

Aus schwefelsaurem Natron.

Das rauchende Vitriolöl ist eine ölige, dickliche Flüssigkeit von brauner Farbe (von organischem Stoffe), einem specif. Gewicht von 1,854 bis 1,856, welches an der Luft Nebel von wasserfreier Schwefelsäure ausstösst. Reines Schwefelsäurehydrat (SO_3HO) würde 22,5 Proc. Wasser enthalten; die rauchende Schwefelsäure enthält ungefähr halb so viel (Wittstein fand in einer Probe von 1,854 nur 10,7 Proc.). Früher kam sie mit geringerem Wassergehalt und stärker rauchend in den Handel, gegenwärtig nur schwachrauchend und wasserhaltiger.

Beschaffenheit.

Es versteht sich von selbst, dass beim Vorschlagen von englischer Schwefelsäure alle Beimengungen dieser in das rauchende Vitriolöl übergehen.

Durch Abkühlen des rauchenden Vitriolöls bilden sich Krystalle von Schwefelsäurehydrat, je nach dem Wassergehalt verschieden. Durch Erhitzen entwickelt es Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure.

Eine andere Anwendung als zum Auflösen des Indigs zu sogenanntem sächsischen Blau hat die rauchende Schwefelsäure nicht mehr; drei bis vier Theile reichen hin einen Theil Indig zu lösen, während man sieben bis acht Theile englische Schwefelsäure nöthig hat.

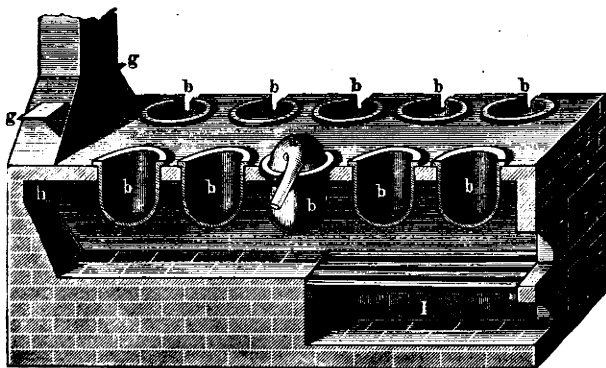
Die Salpetersäure (Scheidewasser).

Die Salpetersäure kann aus ihren Salzen durch Ausscheiden mittelst einer stärkern Säure gewonnen werden. Im Grossen bedient man sich stets der Schwefelsäure und zersetzt damit früher den Kalisalpeter, jetzt mehrentheils den wohlfeilern und (wegen des kleinern Aequivalentes des Natrons) an Säure reichern Chilisalpeter. Es entsteht ein entsprechendes schwefelsaures Salz und freie Salpetersäure*). Die Flüchtigkeit dieser Säure bietet ein treffliches Mittel, sie von dem rückständigen schwefelsauren Salze abzuscheiden; die Fabrikation der Salpetersäure nimmt aber deswegen auch stets die Form einer Destillation an.

In Galeeren-
öfen.

Wo man mehr im Kleinen arbeitet, destillirt man aus Retorten von Glas, Fig. 116, mit eben solchen Vorlagen, die man jedoch sehr geräumig

Fig. 116.



wählt, weil man in der Regel nicht mit Wasser abkühlt. Man wendet in diesen Retorten gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure an; wenn die ersten unreinen Antheile Salpetersäure übergegangen sind, legt man frische Vorlagen mit etwas Wasser an.

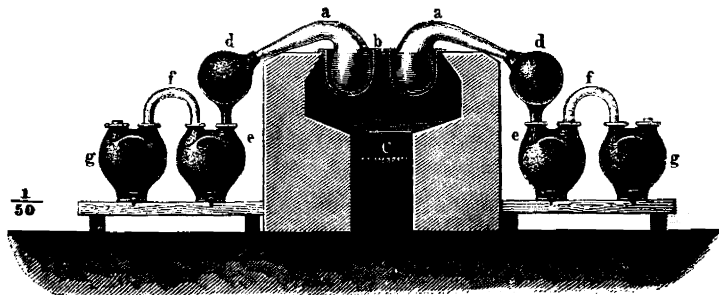
Die Retorten *a* sind in gusseiserne Sandcapellen *b, b, b* ... eingesetzt. Die Capellen selbst sitzen reihenweise in einem sogenannten „Galeerenofen“. Ein solcher Ofen umfasst zwei durch eine dünne Zwischenwand getrennte Feuerungen mit einem gemeinschaftlichen Schornsteine, dessen Register

*) Da die Salpetersäure im Handel nicht stärker als 36° B. bis 41° B. (1,33 bis 1,40 specif. Gewicht) gebräuchlich ist, so ist man nicht gezwungen, ganz concentrirte Schwefelsäure zu nehmen; die in Bleipfannen concentrirte Säure ist hinreichend stark. Im Gegentheil pflegt man die concentrirte Schwefelsäure von 66° B., wo man andere nicht haben kann, auf 62° zu verdünnen.

bei *g* sichtbar sind. Ueber dem Aschenfall *l* ist der Rost, von wo die Flamme durch die ganze Länge des Ofens die fünf Sandcapellen erhitzt und hinten bei *h* in die Esse geht. Die Capellen können nach Bedürfniss herausgenommen und wieder eingesetzt werden; jenachdem es die gleichförmige Erhitzung derselben nöthig macht, schiebt man das Feuer mehr oder weniger zurück. Es ist eine nothwendige Vorsichtsmaßregel, beim Beschicken der Retorten den Hals von Salpeter und Schwefelsäure rein zu halten, welche sonst in die übergehende Säure gerathen würden. Zu dem Ende löst man den anhängenden Salpeter durch Klopfen ab und lässt die Schwefelsäure durch einen langen Trichter einfließen. Es würde dem Zweck am meisten entsprechen, die Vorlage durch einen Wasserstrahl kühl zu halten; weil dieses aber umständlich und zu beschwerlich ist, so sucht man die Wirkung des kalten Wassers dadurch zu ersetzen, dass man die Vorlagen möglichst gross wählt, damit sie der abkühlenden Luft wenigstens hinreichend Oberfläche bieten. Wenn die Beschickung anfängt warm zu werden, so legt man einstweilen eine leere Vorlage vor, denn im Anfange geht sehr unreine Salpetersäure mit rothen Dämpfen über.

Anderwärts setzt man den Destillirapparat aus Vorlagen von Stein- Andere Art. zuzusammen, Fig. 117. Die Retorte *a* in dem Sandbad *b* mündet zuerst in eine Art Vorstoss *d, d*, welcher mit den Vorlagen *e* und *g* in Verbindung steht, die mit dem Rohr *f* verbunden sind.

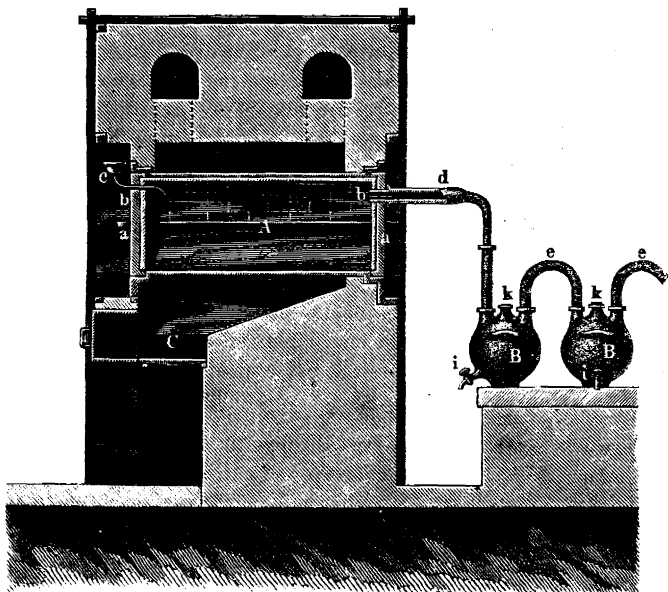
Fig. 117.



Für den Betrieb im grösseren Massstab, und wo man Salpetersäure In eisernen zum Betrieb der Schwefelsäurekammer darstellt, destillirt man den Salpeter zum Betrieb der Schwefelsäure aus eisernen Retorten *A*, Fig. 118 (a. f. S.), von denen zwei nebeneinanderliegen in demselben Feuer *C*. Die Retorten sind mit beweglichen Deckeln *a, a* an beiden Enden versehen, die man abnimmt, um den Destillationsrückstand zu entfernen und eine frische Beschickung einzutragen. Nachdem sie wieder aufgekittet sind, giesst man durch das Trichterrohr *cb* die Schwefelsäure ein. Die Salpetersäuredämpfe entweichen durch *d* in die mit Hähnen *i* versehenen Vorlagen

In eisernen von Steinzeug *B, B*; *k* ist der Tubulus zum Lufteinlassen, *ee* die Verbindungsrohre. Die Retorte, ein Cylinder von Gusseisen, wird vorzugs-

Fig. 118.



weise an der obern von der Mischung nicht bedeckten Hälfte durch die sauren Dämpfe angegriffen; man pflegt deshalb die Wölbung und die Deckel mit feuerfesten Steinen auszufüttern, wie dies Fig. 119 deutlicher zeigt. Die Beschickung der Cylinder beträgt 80 bis 90 Kilogr. Natronsalpeter. Zur Verdichtung der Säure ist eine grössere Anzahl Steinflaschen, 12 bis 15 Stück, zu 50 bis 60 Liter Inhalt erforderlich.

Fig. 119.

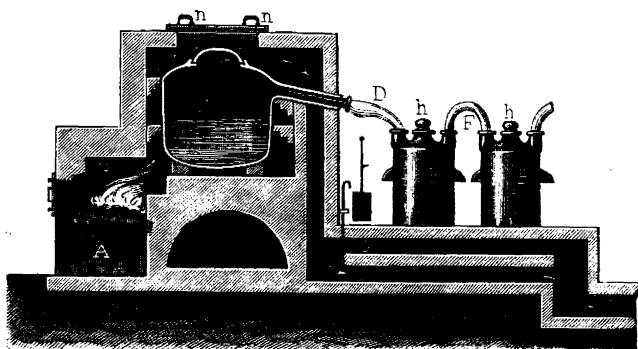


In eisernen
Blasen.

Statt der Cylinder hat man angefangen Retorten oder Destillirblasen von Gusseisen, Fig. 120, anzuwenden, von $1\frac{1}{3}$ Meter Weite und 0,8 Meter Höhe. Sie empfehlen sich durch bequemere Handhabung und grössere Beschickung, bis zu 350 Kilogr. Salpeter für die angeführten Dimensionen. Die von der Feuerung *A, B* geheizte Blase *C* ist mit einem eisernen Deckel verschliessbar, der durch einen Zugang *nn* in der Decke des Ofens aufgekittet und abgenommen wird. Der gläserne Vorstoss *D* ist durch eine in den Hals der Blase eingeschobene Thonröhre mit dieser verbunden; *k* sind die Tubuli, *F* die Verbindungsrohre der Vorlagen *E*. Um das Springen derselben zu verhindern erwärmt man sie anfangs etwas, indem man die heissen Gase durch *M* gehen und erst für die Folge durch *L* ihren Weg nach *N* und dem Kamin nehmen lässt.

Insofern nur zu Anfang und zu Ende der Destillation rothe Dämpfe übergehen, ist es zweckmässig, mit dem Apparat zwei Flaschenreihen In eisernen Blasen.

Fig. 120.



vorzulegen, die eine zur Aufnahme der unreineren, die andere zur Aufnahme der reineren Säure, und sie mit der Retorte durch ein dreischenkliges Rohr mit Zweiweghahn zu verbinden. Eine Drehung des Hahns genügt dann, den kommenden Säuredämpfen, je nach ihrer Beschaffenheit, den Weg nach der einen oder andern Flaschenreihe anzuweisen. Man hat dann nicht den ganzen Betrag der gewonnenen Säure, sondern nur den unreinen Theil zu bleichen.

Sehr bequem für die Leitung der Destillation und von vollständiger Wirkung auf die Verdichtung der Dämpfe ist die Einrichtung von Plisson u. Devers. Er ist verwickelter und umständlicher, ohne aber für die Ausübung mehr Arbeit, als der gewöhnliche zu verursachen, weil er nicht für jede Destillation neu zusammengestellt werden muss, sondern für die Dauer, bis zum Fall einer Ausbesserung.

Apparat von
Plisson und
Devers.

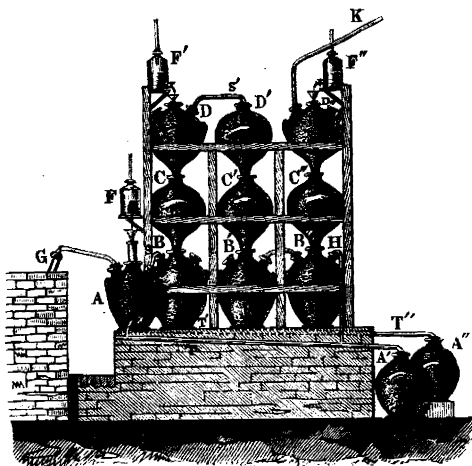
Die Vorrichtung besteht zum Theil aus gewöhnlichen tubulirten Steinflaschen, theils aus solchen Flaschen, die wie ein Trichter unten in ein Ablaufrohr ausgehen.

Die aus dem Cylinder kommenden Dämpfe gehen durch das Rohr G (Fig. 121) in die Vorlage A, wo sie sich zum Theil mit dem aus F zurinnenden Wasser verdichten und auf dem Boden als Salpetersäure ansammeln bis sie die Mündung des als Heber wirkenden Abzugsrohrs x erreichen; von da an fliesst die Säure stetig durch das Rohr T in die Sammelflasche A' ab. Was an Dämpfen in A unverdichtet geblieben, geht durch das Verbindungsrohr s nach B, dann in einer Schlangenlinie erst durch die Trichterflaschen C und D aufwärts, durch D' C' B' abwärts, endlich durch B'', C'' und D'' wieder aufwärts, von wo der fast salpetersäurefreie Rest der Gase durch das Abzugsrohr K in den Kamin entweicht. Auf diesem Wege begegnen die Dämpfe zweimal einem von oben

Apparat von
Plisson und
Devers.

einlaufenden Strom von Wasser (der eine läuft aus F' nach D , der andere von F'' nach D''). Die in den Trichterflaschen der drei Säulen

Fig. 121.

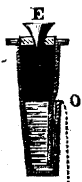


verdichtete Säure sammelt sich in den darunter befindlichen B , B' und B'' , von wo sie (ganz so wie aus A) durch das gemeinschaftliche Rohr T' nach der Sammelflasche A'' abzieht. — Die Gase, die sich etwa noch in den Sammelflaschen entwickeln, vereinigen sich mit dem Hauptstrom in der Flasche B'' und zwar durch das aus T aufsteigende Rohr H und ein entsprechendes aus T' auf der Rückseite.

Der Zufluss von Wasser aus den Gefäßen F , F' und F'' wird so abgeglichen, dass die Säure eine Grädigkeit von 36° hält. Um dieses Wasser so in die Vorlagen einzuführen, dass kein Gas entweichen kann,

Fig. 122.

Fig. 123.



sind in die betreffenden Tubuli kurze Röhren von der Einrichtung Fig. 122 eingesetzt, aus welchen es erst abfließen kann wenn es den Stand der Mündung o erreicht hat, die mithin stets hydraulisch gesperrt bleibt. — Die Abzugsröhren der Trichterflaschen sind passend in die Tubuli der zugehörigen Flaschen eingerieben. Auch bei dem Abzug der verdichteten Säure aus den Vorlagen A , B , B' , B'' gilt die Bedingung der Absperrung der Gase und Dämpfe. Das Abzugsrohr x krümmt sich daher (Fig. 123) im Bauch der Flasche A bis zum Boden und ist dort mit einem Längsschlitz zum Ablauf der Säure versehen. — Das Aufsammeln der Salpetersäure in zwei verschiedene Vorlagen A' und A'' hat zum Zweck, dass im Fall des Uebersteigens der Mischung

die verunreinigenden Salze lediglich nach A und A' gelangen können, während der Inhalt von A'' unter allen Umständen davon frei bleibt.

Statt 125 bis 128 Gwthle. erhielt man mit diesem Verdichtungsapparat aus 100 Gwthln. Chilisalpeter 132 bis 134 Gwthle. Salpetersäure von 36°.

Die Säure, wie sie fabrikmässig gewonnen wird, ist mehr oder weniger gelb gefärbt und ein Gemenge von viel Salpetersäurehydrat (NO_3 , HO) mit anderen sauren Oxyden des Stickstoffs, namentlich mit Untersalpetersäure (NO_2) und mit überschüssigem Wasser. (Man schlägt etwa $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des Natronsalpeters Wasser in den Vorlagen vor) von etwa 36° B. = 1,333 specif. Gew. Für manche Anwendungen pflegt man eine reinere Sorte, d. h. eine von diesen letzteren Beimengungen möglichst befreite Säure durch das sogenannte „Bleichen“ darzustellen. Zu dem Ende erhitzt man die rohe Säure in einer Retorte mit Vorlage im Aschen- oder Sandbad bis nahe auf den Siedepunkt und erhält sie auf dieser Temperatur, so lange noch rothe Dämpfe übergehen. Diese Dämpfe bestehen aus der Untersalpetersäure etc. mit etwas Salpetersäurehydrat. Diese letztere verdichtet sich grösstentheils in der Vorlage, während der Rest entweicht und nicht weiter benutzt wird. Wenn keine rothen Dämpfe mehr kommen und die Säure in der Retorte farblos geworden, ist das Bleichen beendet. Die in der Vorlage verdichtete Säure setzt man in der nächsten Operation wieder zu.

Die Salpetersäure.

Bleichen.

Zum Verständniss der Abscheidung der Salpetersäure aus dem Salpeter sind folgende Thatsachen ins Auge zu fassen. Wasserfreie Salpetersäure zerfällt mit ihrem Freiwerden bei gewöhnlicher Temperatur schon in Sauerstoff und Untersalpetersäure; wenn daher die Salpetersäure unzersetzt erhalten werden soll, so muss mindestens so viel Wasser zugegen sein, als erforderlich ist, um ein einfaches Hydrat (NO_3 , HO) zu bilden. Wenn nun die salpetersauren Alkalien auch kein Wasser enthalten, so bietet doch die Schwefelsäure (auch die concentrirte von 66° B.) mehr davon als theoretisch nothwendig. — Salpetersäurehydrat wird von concentrirter Schwefelsäure in der Hitze unter Wasserentziehung ebenfalls in Sauerstoff und Untersalpetersäure zersetzt. — Aber auch das Salpetersäurehydrat zerfällt bei Temperaturen, die seinen Siedepunkt übersteigen, in dieselben Producte, in Untersalpetersäure und Sauerstoff. — Zu diesen Momenten kommt hinzu, dass in einem Gemisch von Schwefelsäure und salpetersauren Alkalien überhaupt kein Grund zu einer vollständigen Umsetzung vorliegt, denn es sind zwei Säuren vorhanden, von denen die eine zwar viel flüchtiger (der Siedepunkt des Salpetersäurehydrats liegt tiefer, der der Schwefelsäure über 200° C. höher als der des Wassers) aber nicht viel schwächer ist als die andere und von denen keine mit den Alkalien ein unlösliches Salz bildet. Bringt man z. B. salpetersaures Kali zu gleichen Atomen mit Schwefelsäure zusammen, so erfolgt vorerst keineswegs ein vollständiger Austausch des Alkalis und

Theorie der Gewinnung.

Theorie der
Gewinnung;

des Wassers, also keineswegs vollständige Umsetzung in neutral schwefelsaures Kali und Salpetersäurehydrat, sondern es werden dreierlei Producte auftreten: zweifach schwefelsaures Kali, unzersetzter Salpeter und Salpetersäurehydrat, deren Verwandtschaft sich das Gleichgewicht hält. Mit dem Beginn der Destillation wird das gebildete Salpetersäurehydrat aus dem Bereich der beiden übrigen Stoffe entfernt und damit eine abermalige Gleichgewichtstörung hervorgebracht. Es tritt die Einwirkung des anfangs gebildeten zweifach schwefelsauren Alkalis auf den noch unzersetzten Salpeter ein; es entsteht neutral schwefelsaures Kali und Salpetersäurehydrat wird abermals frei, aber diesmal bei einer Temperatur (etwa 220° C.), bei welcher es zu einem grossen Theil zersetzt wird unter Entwicklung von rothen Dämpfen.

Für die Ausübung geht die Gewinnung der Salpetersäure aus Kalisalpeter und die aus Natronsalpeter wesentlich auseinander in Bezug auf die Verschiedenheit im Verhalten der beiden Alkalien und ihrer schwefelsauren Salze.

aus Kalisalpeter.

Was den Kalisalpeter betrifft, so kann der Zersetzung der Salpetersäure bei ihrer Gewinnung möglichst dadurch vorgebeugt werden, dass man die Einwirkung des zweifach schwefelsauren Kalis auf den Salpeter (also eine zu hohe Temperatur ihrer Abscheidung) verhindert und die Umsetzung des salpetersauren Salzes nur durch Schwefelsäure, also bei niedriger Temperatur erzwingt. In diesem Sinne nimmt man daher stets zwei Atome Schwefelsäure auf ein Atom Salpeter. Dadurch wird die Zersetzung der Salpetersäure zwar möglichst aber doch nicht vollkommen abgeschnitten. Denn im ersten Stadium des Processes kann man eine Einwirkung der noch freien Schwefelsäure auf schon gebildete Salpetersäure nicht umgehen; es erscheinen in Folge davon rothe Dämpfe, die zum Theil von der überdestillirten Salpetersäure aufgenommen werden, zum Theil entweichen. Ferner gegen Ende der Arbeit, wo der Inhalt der Destillationsgefässe dickflüssig wird und mehr Hitze erforderlich ist (sie hält sich von Anfang an ziemlich lange auf ungefähr 130° C.), hat die erhöhte Temperatur denselben Erfolg. Es scheint jedoch, dass der ohnehin unbeträchtliche Verlust an Salpetersäure durch Zersetzung derselben auf beiden Wegen, dem Gewichte des Destillates nach mehr als ergänzt wird, insofern nur anfangs einfaches Salpetersäurehydrat (NO_3HO) übergeht, später und mit steigender Temperatur eine Säure mit mehr Wasser, weil alsdann auch das zweifach schwefelsaure Kali einen Theil seines Wassers abgibt.

Unter der Voraussetzung, dass ein Atom salpetersaures Kali und zwei Atome Schwefelsäurehydrat rein in zweifach schwefelsaures Kali und Salpetersäurehydrat aufgingen, würden auf 100 Theile salpetersaures Kali erforderlich sein 114 Gwthle. Schwefelsäurehydrat und daraus entstehen 152,1 zweifach schwefelsaures Kali neben 62,2 Gwthle. Salpetersäurehydrat. Auf 100 Gwthle. Kalisalpeter erhielten nun:

Buchholz mit	95	Gwthln. engl. Schwefelsäure	65,5	Gwthle. Salpetersäure	Theorie der Gewinnung;
Geiger	95,8	„ „ „ „	68,7	„ „	
Phillips	100	Schwefels. v. 1,844 specif. Gew.	65,9	„ „	
von	1,503	specif. Gew.			

Nach Otto erfolgen aus 100 Gwthln. Kalisalpeter 65 bis 66 Gwthle. Salpetersäure von 93 Proc. Hydrat.

Nach Mitscherlich erhält man aus 100 Gwthln. Kalisalpeter und 96,8 Gwthln. engl. Schwefelsäure eine breiartige, ruhig bei 120° bis 125° C. destillirende Masse, welche Salpetersäure von 1,522 giebt.

Mehr als 2 Atome Schwefelsäure zu nehmen liegt kein Grund vor; der Ueberschuss könnte nur zersetzend auf die Salpetersäure einwirken und zuletzt mit überdestilliren.

Der Kalisalpeter ist ungleich geeigneter zur Gewinnung von Salpetersäure, weil viel reiner im Handel und mit Schwefelsäure ruhiger siedend. Seines hohen Preises wegen wird er jedoch nur im Kleinen angewendet, wo man reinere Salpetersäure als chemisches Präparat darstellt.

Beim fabrikmässigen Betrieb ist der Chilisalpeter seines billigen Preises wegen ein weit vortheilhafteres Material als der Kalisalpeter, insofern dieser heutzutage ja umgekehrt in ausgedehntem Masse aus Chilisalpeter gewonnen wird. Dazu kommt, dass das salpetersaure Natron 10 Proc. mehr Salpetersäure enthält als das salpetersaure Kali (vergl. S. 117 ff.). Die Unreinheit, ein beträchtlicher Gehalt an Chlornatrium, an Jodverbindung u. s. w., die Neigung mit Schwefelsäure aufzuschäumen und überzusteigen sind Schwierigkeiten, die man bei dem Chilisalpeter mit in Kauf nehmen muss. Bei seiner grossen Löslichkeit in der Kälte ist die Reinigung unbequem und kostspielig; man verwendet ihn darum gewöhnlich so, wie er im Handel vorkommt. Ein besonderer Umstand, der bei der Anwendung des Chilisalpeters ins Gewicht fällt, ist der, dass das zweifach schwefelsaure Natron nicht wie das entsprechende Kalisalz 1 Atom Wasser bindet, sondern mehrere, nach Einigen 2 Atome, nach Anderen 3 Atome. Der Wassergehalt der concentrirten Schwefelsäure ist daher nicht hinreichend. In den Sodafabriken nimmt man daher entweder Kammerssäure, ohne weitere Concentration, oder die nur in den Bleipfannen concentrirte Säure. Ganz concentrirte Schwefelsäure, wie sie im Handel bezogen wird, ist zu verdünnen.

Der Grad der Verdünnung richtet sich aber nicht bloss nach dem Verhalten der in Wechselwirkung begriffenen Säuren und Salze, sondern auch nach dem Material der Gefässe, aus denen man im Grossen die Säure destillirt, also dem Gusseisen. Dieses wird weit weniger von starker Schwefelsäure, als von schwacher verdünnter Schwefelsäure angegriffen; umgekehrt wird die Salpetersäure nur von starker Schwefelsäure und zwar um so kräftiger zersetzt, je concentrirter diese letztere ist. — Endlich kommt in Betracht, dass das salpetersaure Natron weit leichter von Schwefelsäure zersetzt wird, als das entsprechende Kalisalz; man

hält es daher nicht für nöthig, immer 2 Atome Schwefelsäure anzuwenden, sondern begnügt sich mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ Atomen.

Je nachdem auf den einen oder andern Grund mehr oder weniger Gewicht gelegt wird, sind die in der Ausübung befolgten Vorschriften abweichend.

Vorschriften
u. Ausbeute,

Der Theorie nach sind auf 100 Gwthle. salpetersaures Natron 1 Atom d. i. 57,6 Schwefelsäurehydrat = 73,5 Gwthle. Schwefelsäure von 60° B. = 69 Gwthle. von 62° B. erforderlich.

Nach Wittstein soll man nehmen 116,7 Gwthle. englische Schwefelsäure mit 30 Gwthln. Wasser verdünnt, um eine ruhig siedende Mischung zu erhalten.

In den Fabriken nimmt man auf 100 Gwthle. Chilisalpeter zuweilen nur 80 Gwthle., meist 110 (1,5 Atom), oft bis 130 Gwthle. Schwefelsäure von 60° B.; Andere schreiben bis 115 Gwthle. Säure von 66° vor, 2 Atomen entsprechend.

Man rechnet 120 bis 130 Gwthle. Salpetersäure von 36° auf 100 Gwthle. Chilisalpeter.

Enthält der Salpeter Chlorkalium oder Chlornatrium, welches letztere namentlich bei Chilisalpeter der Fall, so werden auch diese Salze von der Schwefelsäure unter Abscheidung von Chlorwasserstoffsäure zerlegt, die sich ihrerseits mit der Salpetersäure zu einem gelbrothen Gemenge von Chlor und Untersalpetersäure umsetzt. Dieses Gemenge geht gleich zu Anfang über und kann durch Wechseln der Vorlage aus dem eigentlichen Destillat beseitigt werden.

Sodagewinnung.

Geschichte.

Unter den Kräften, von denen die Industrie für ihre Zwecke sehr ausgedehnten Gebrauch macht, kommt der eingreifenden und mächtigen Wirkung der alkalischen Oxyde, namentlich der Alkalien im engeren Sinn, die sich so vielfach auf Bindung, Zersetzung und Umgestaltung anderer Körper richten lässt, eine hervorragende Rolle zu.

In früheren Zeiten bis zur französischen Revolution von 1789 war die Potasche eigentlich der wichtigere Vertreter dieser Klasse von Agentien; minder bedeutend war die Soda. Von den beiden Producten, die bis dahin im nördlichen Europa unter dem Namen *Soda* in den Handel kamen, war das eine vom Alterthum her überlieferte, nämlich die durch Gehalt an kohlensaurem Natron ausgezeichneten Bodenauswitterungen, zum bei weitem grössten Theil verdrängt von dem andern, den natronhaltigen Aschen der See- und Strandpflanzen, wie sie an den Küsten des Mittelmeeres und der Nordsee im Grossen gewonnen wurden. Auch diese letztere Quelle bot den wichtigen Rohstoff weder hinreichend rein,

Natürliche
Soda.

noch weniger in hinreichender Menge, um den ungeheuern Bedarf einer so raschen und grossartigen Entwicklung der Industrie mit dem Ende des XVIII. Jahrhunderts zu decken. Der Mangel machte sich um so empfindlicher geltend, als mit dem sinkenden Holzreichthum die Potasche immer mehr im Preise stieg und vom Ausland, Amerika und Russland, bezogen werden musste.

Unter diesen Umständen war es natürlich, dass man sich allgemach nach anderen geeigneteren und ergiebigeren Hilfsquellen umsah; als eine solche hatte aber die Chemie bereits auf das Kochsalz hingewiesen, durch den von Duhamel du Monceau (1736) geführten Nachweis, dass die Base dieses Salzes ein und dieselbe sei mit der, welche der Soda aus Pflanzenaschen ihren Werth verleiht. Es handelte sich dabei lediglich darum, der im Kochsalz gebundenen Alkalinität der Base ihre freie Wirksamkeit zu geben. Nachdem die Akademie der Wissenschaften im Jahre 1775 einen Preis von 2400 Liv. für die Lösung dieser Frage ausgeschrieben, tauchten alsbald verschiedene, zum Theil praktisch ausgeführte Methoden*) auf. Keine davon erwies sich im Ganzen als lebensfähig, wohl aber erhielten sie fast alle ein Moment, welches die Brücke für die künftigen erfolgreicher Bestrebungen zu bilden bestimmt war: die Umsetzung des Kochsalzes in schwefelsaures Natron, als Vorstufe der weiteren Operation. Dieses Moment bildet u. a. einen Bestandtheil des (1789) von De la Metherie in Vorschlag gebrachten Verfahrens. Es ging darauf hinaus, das gewonnene schwefelsaure Natron mit Kohle zu glühen, in der Voraussetzung, dass sich damit kohlen saures Natron unter Entwicklung von schwefliger Säure bilde. Dabei entsteht nun in Wirklichkeit, je nach den angewendeten Verhältnissen und nach der Behandlung, entweder nur Schwefelnatrium oder ein Gemeng desselben mit kohlen saurem Natron (Dubrunfaut); auch ist die Mitwirkung von Wasserdampf dabei von Einfluss. Das Verfahren konnte daher nur schwer durchführbar und von unzulänglichem Ergebniss sein. De la Metherie selbst entging keineswegs, denn er sprach bei der Veröffentlichung im *Journal de Physique* die sichere Erwartung aus, dass fortgesetzte Beobachtungen den betretenen Weg zum gedeihlichen Abschluss bringen möchten.

Dieser Wink fiel auf fruchtbaren Boden, denn in der That ging der Erfinder des heutigen Sodaprocesses nicht sowohl auf ein von Grund aus neues Verfahren, sondern vielmehr darauf aus, das Verfahren von de la Metherie zu einer praktisch durchführbaren Form zu verbessern. Er fand, in dankbarer Anerkennung der ihm durch die Bestrebungen des Vorgängers gebotenen Grundlage**), dass nur ein Zusatz von kohlen sa-

Künstliche
Soda.

*) Darunter die von Malherbe (1778) (Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch Glühen mit metallischem Eisen und Kohle); von Guyton de Morveau et Carny (1782) (Auswittern eines Gemisches von Kochsalz und Kalk).

**) „ — — —; ich theilte de la Metherie meinen Erfolg mit, denn ich verdanke das günstige Ergebniss meiner Versuche seinen Beobachtungen, die meine Arbeit veranlassten“ sind Leblanc's eigene Worte.

Geschichte.
Künstliche
Soda.

rem Kalk fehle, um das Verfahren desselben den Anforderungen der Praxis gerecht zu machen. Darin lag allerdings weniger die Verbesserung eines vorhandenen, als vielmehr die Aufstellung eines völlig neuen Verfahrens von der grössten culturgeschichtlichen Bedeutung.

Nicolaus Leblanc, 1753 zu Issodun in Frankreich geboren, war Pharmaceut und Chemiker, Leibchirurg des Herzogs von Orléans (Philipp Egalité), zur Zeit auch officier de santé, administrateur du Depart. de la Seine, Mitglied verschiedener gelehrter Gesellschaften; er erwarb sich einen Namen in der Wissenschaft u. a. auch durch Studien über die Krystallisation von Salzen aus gemischter Lösung, welche zu den Vorläufern der Entdeckung des Isomorphismus gehören. Nachdem ihm die grosse Entdeckung des Sodaprozesses gelungen, legte Leblanc sofort Hand an die Ausbeutung und ging den Herzog von Orléans um Geldmittel an. Dieser machte seine Zustimmung von einem Gutachten d'Arcets abhängig. Nachdem dieses auf Grund einer näheren Prüfung durch seinen Assistenten Dizé*) im März 1790 erstattet und günstig ausgefallen war, stellte der Herzog ein Kapital von 200,000 Liv. zur Verfügung, worauf Leblanc am 25. September (nach Anderen am 27. Januar) 1791 ein Patent nahm und mit Dizé und einem Rentbeamten des Herzogs Namens Shee in Compagnie trat und die erste Fabrik nach dem neuen Verfahren in Franciade begründete.

Es war ein Anlass von rein politischer Natur, der der neuen Methode und ihrem praktischen Werth die öffentliche Aufmerksamkeit in weiteren Kreisen zuwendete. Die Kriege in welche die französische Republik nach allen Seiten verwickelt war, hatten einerseits die Potasche in erhöhtem Mass für die Salpetergewinnung in Anspruch genommen, andererseits die Zufuhr an sodahaltigen Pflanzenaschen vom Auslande fast gänzlich abgeschnitten. In dieser öffentlichen auf dem Vaterland lastenden Noth erliess auf den Antrag des Fabrikanten Carny (s. Note S. 377) der Wohlfahrtsausschuss im Jahr II. der Republik ein Decret, worin unter Hinweisung auf die Pflichten der Republik „alle Bürger gehalten werden, alle ihnen bekannten Mittel und Wege der Sodaerzeugung binnen zwei Decaden zum Besten des Staates und mit Hintansetzung aller besonderen Vortheile und Privatspeculationen in die Hände einer besonderen Commission niederzulegen“.

Neben Carny war es zunächst Leblanc und seine Firma, die sich am meisten beeilten, ihr Verfahren dieser Commission, bestehend aus Lelièvre, Pelletier, Giroud und D'Arcet, einzureichen. Ihr Bericht erkannte Leblanc's Verfahren denn auch für das vorzüglichste an, und legte die Einzelheiten dar, die durchweg den noch heute geltenden Process ausmachen.

*) In Bezug auf die Verdienste dieses Mannes um die Sodafabrikation ist es noch zweifelhaft, ob sie sich nur auf die Ausbildung des Leblanc'schen Verfahrens (namentlich der Gewichtsverhältnisse der Rohstoffe) wie Dumas will, oder die Entdeckung selbst erstrecken, wie Chevreul behauptet.

Trotzdem sollte die Ausbreitung des Leblanc'schen Processes, der dazu bestimmt war, einer der Hauptpfeiler der chemischen Industrie zu werden, auf längere Dauer hin, über drei Jahrzehnte, verschoben bleiben. Zwei Umstände waren es, die ihm entgegenstanden. In seinem Vaterlande zunächst die Revolution. Der Sequester, mit dem nach der Verurtheilung Philipp Egalités seine Güter, darunter die Sodafabrik, belegt wurden, brachte diese in Rückgang und Leblanc in bedrängte Lage. Trotz der später erfolgten Rückgabe der Fabrik durch die Regierung und Unterstützungen der Société d'Encouragement mit Geld trat für ihn keine oder doch keine dauernde Besserung ein. Er verstarb 1806, also mit dem Alter von 53 Jahren, im Armenhaus. Das andere lähmende Hinderniss war volkwirthschaftlicher Art, nämlich das Monopol, welches auf dem ersten Rohmaterial, auf dem Salz, lastete, und wenn auch vereinzelte Fabriken doch eine eigentliche Sodaindustrie nicht aufkommen liess. Eine solche entwickelte sich zuerst in England und zwar im Jahr 1823, dem Jahr der Aufhebung des Salzmonopols, mit der Begründung der grossen Sodafabrik von James Muspratt in Liverpool, dessen bewundernswürdiger Energie und Ausdauer Grossbritannien die grossartige Entwicklung dieses Industriezweiges zumeist verdankt. Man fabricirte dort die Tonne

	in den Jahren			
	1814	1824	1861	1865
krystallisirte Soda zu:	60 L. st.	15 L. st.	4 $\frac{1}{4}$ L. st.	4 L. st.
calcinirte " "	— "	24 "	8 "	7 $\frac{1}{2}$ "

Aus demselben Grunde, nämlich wegen des Salzmonopols, fand die Sodafabrikation in Deutschland spät Eingang und liefert heut zu Tage noch kaum die Hälfte des Bedarfs.

Soda als Bodenproduct.

Die älteste Quelle für den Bezug desjenigen Rohstoffes, den man heute zu Tage unter dem Namen Soda begreift, waren natürliche Auswitterungen aus dem Boden, die man ihres Gehaltes an kohlensaurem Natron wegen namentlich in Aegypten sammelte, in den Handel brachte und verarbeitete. Die ägyptische Bezeichnung dafür wurde mit dem Worte *νίτρον* in die griechische, mit dem Worte *nitrum* in die lateinische Sprache aufgenommen. Erst um das 15. Jahrhundert zweigte sich davon die Wortform *natrum* ab, von wo an nur diese letztere das Alkali, die ältere *nitrum* den Salpeter bezeichnete.

Producte der Art können durch blosse Verwitterung natronreicher Felsarten und Gesteine entstehen; so fand Kayser eine Salzkruste aus verwittertem Schiefer bei Clausthal aus 92 Proc. kohlensaurem Natron mit demselben Salz der Bittererde, des Kalks, des Eisenoxyduls und mit Wasser bestehend. Oft sind sie aus der Einwirkung des Chlornatriums (Seewassers) auf Kalkstein oder kalkhaltige Gebilde hervorgegangen, die sich, freilich sehr langsam, zu kohlensaurem Natron und Chlorcalcium zer-

setzen (Berthollet, Boussingault). Endlich können sie der Vermittelung des Pflanzenlebens ihr Dasein verdanken, indem diese Natronsalze (Chlornatrium) aufnehmen und zu Salzen mit organischen Säuren umsetzen, die dann nach der Verwesung als Kohlensaures Natron im Boden zurückbleiben.

Soda aus
Salzseen.

Wenn die Feuchtigkeit des Bodens in der trocknen Jahreszeit allmählich verdunstet, so werden die Natronsalze (ganz wie beim Salpeter S. 130 ff.) an die Oberfläche getragen, wo sie dann als Ausblühungen erscheinen. Zuweilen sammeln sich natronhaltige Wasser in Becken, die dann zeitweise mehr oder weniger austrocknen und ganze Salzkrusten hinterlassen. Die auf diese Art sich ansammelnden und gewonnenen Salzmassen bestehen neben Kohlensaurem Natron stets aus grösseren Mengen anderer Salze, namentlich Chlornatrium und Schwefelsaurem Natron.

In Aegypten.

Im westlichen Theil von Unterägypten, in der Nähe von Memphis und Hermopolis, in einem Abstand von etwa 5 Meilen vom Nil, zieht sich ein sandiges Thal hin von Nord-West nach Süd-Ost, niedriger gelegen als das Nilthal mit einer Anzahl seichter Seen von dem Umfang eines Teichs bis zu 5 Meilen Länge bei $1\frac{1}{2}$ Meilen Breite, neun an der Zahl. Diese Seen, von zahlreichen Salzquellen des östlichen Abhangs gespeist, enthalten salziges zum Theil roth gefärbtes Wasser von 28° bis 30° B., während die Quellen selbst nur 1 bis $1\frac{1}{2}^{\circ}$ B. zeigen. Alle Seen enthalten Chlornatrium, auch wohl Schwefelsaure Bittererde, einige auch Kohlensaures Natron. Während der heissen Sommermonate trocknen die kleineren Becken vollständig, die grossen am Ufer und den seichteren Stellen, aus und hinterlassen eine krustige Salzmasse mit thonigem Schlamm. Diese Krystallisation, die sich seit Jahrhunderten wiederholt, hat einigen Nachrichten zufolge in gewissen natronhaltigen Seen mächtige Schichten abgesetzt, eine obere wesentlich chlornatriumhaltige bis 16 Fuss dick und eine untere Kohlensaures Natron haltende bis 27 Fuss dick. Sie entstehen aber auch jährlich in der warmen Jahreszeit an den Ufern. Sobald sich jene Krusten gebildet haben, welche „*Sottanée*“ heissen, stösst man sie mit Stangen und Schaufeln los, breitet sie zum Trocknen am Ufer aus, füllt sie in Körbe und schafft sie auf Kameelen nach dem Nil zur weiteren Verschiffung. Im Orient, wo diese Soda fast allein verwendet wird, und in Griechenland heisst sie „*Latroni*“. Im Ganzen ist die Ausbeutung der Natronseen unbedeutend.

In Armenien.

Noch weniger ausgebeutet ist das ganz analoge Vorkommen in der Ebene des Araxes in Armenien, im vulcanischen Gebiete des Ararat, wo sich eine Anzahl von Salzseen findet im Zusammenhang mit benachbarten Steinsalzlageren, die durch Verdunstung während des Sommers Salzkrusten am Ufer hinterlassen.

Einer dieser Seen (a) bei dem Dorfe Tasch-burun, in dessen Nähe ein stark alkalischer Geruch wie in Seifensiedereien bemerkbar ist, bildet solche Salzkrusten (b) von einigen Fuss Breite, einen halben Zoll stark in Form von unregelmässigen, krystallinischen, mit Würfeln durch-

setzten Massen. Ein anderer im Süd-Westen des kleinen Ararat gelegener See von 1 bis 2 Werst Umfang, dessen röthliches Wasser (c) gegen die weissen Ufer sonderbar absticht, ist auf seinem ganzen Boden mit einer Salzkruste überzogen, die das Ufer in Gestalt von Brocken bedecken und theilweise auf dem Wasser wie Eisschollen umhertreiben. Die Krusten vom Seeboden (d) sind aus Schichten von strahligh krystallinischer Masse von Perlmutterglanz gebildet und namentlich an den unteren Flächen, von der rothen Farbe der Mangansalze wie das Wasser des Sees selbst. Die Schollen und Brocken von der Oberfläche (e) sind weisser, ins rosenrothe ziehend, locker, von blättrigem Bruch. — In der Nähe des letztern Sees sind eine Anzahl kleinerer Lachen, deren Wasser (f) eine weingelbe Lauge, aber ohne Krustenbildung, vorstellt. Abich, dem man die Nachrichten über diese Seen verdankt, fand in den betreffenden Wassern und Salzmassen folgenden chemischen Bestand, und zwar:

Soda aus Salzseen.

In den Wassern			
	a.	c.	f.
Kohlensaures Natron, wasserfrei	0,69	3,70	23,91
Schwefelsaures " "	0,99	5,57	5,39
Chlornatrium	4,97	21,36	5,38
Wasser	93,36	69,37	65,29
	100,01	100,00	99,97
In den Salzkrusten			
	b.	d.	e.
Kohlensaures Natron, wasserleer	22,91	16,09	18,42
Schwefelsaures " "	16,05	80,56	77,44
Chlornatrium	51,49	1,62	1,92
Mangan, Bittererde	Spur	Spur	Spur
Wasser	9,88	0,55	1,18
	100,33	98,82	98,96

Einige dieser Massen sind demnach fast wasserfreie Salze, andere enthalten Krystallwasser.

Im Schlamm des Loonar-Sees in Indien (Nizzamgebiet) bildet sich durch Trocknen im Sommer ein festes, weisses, zum Waschen und Seifensieden gebrauchtes Salz, worin Bradley 67 Proc. kohlensaures Natron*), 2 Proc. Chlornatrium und 31 Proc. Wasser fand. In Indien.

Etwas verschiedener Natur sind die Sodaarten, die als Auswitterungen aus dem Boden gewonnen werden. Die ägyptische, unter dem Namen „Trona“ bekannt, sowie die mexikanische, die dort „Urao“ heisst, enthalten das Natron zum grössten Theil als anderthalbkohlensaures Salz. Dieses Salz, welches auch künstlich dargestellt werden kann**), ist der

Soda als Bodenauswitterung.

*) Angeblich anderthalbkohlensaures Salz.

**) Durch Erhitzen von doppeltkohlensaurem Natron auf eine nicht über 200° C. steigende Temperatur, oder Schmelzen von gleichen Atomen einfach- und doppeltkohlensaurem Natron im Krystallwasser (R. Hermann).

Urao, Trona. ältern Annahme zufolge mit 4 Atom, nach R. Hermann mit 3 Atomen Wasser verbunden, also 2NaO , 3CO_2 , $3\text{H}_2\text{O}$. Die älteren Chemiker fanden in diesem Naturproduct:

	In der Trona.			Im Urao.
	von Aegypten.		von Fezzan.	Boussin- gault.
	Laugier.	Klaproth.		
Kohlensäure	} 22,44	32,6	{ 37,0	41,22
Natron			{ 38,0	39,00
Wasser	14,00	31,6	22,5	18,80
Schwefelsaures Natron	18,35	20,8	2,5	—
Kochsalz	38,64	15,0	—	—
Fremde Stoffe	6,00	—	—	0,98

Eingehender sind die Analysen von Remy von einer ägyptischen Trona, und von Pfeiffer von einer ostindischen, (graubraunes Pulver mit grösseren Stücken, welches eine dunkelbraune Lösung gab):

Aegyptische Soda.

Kohlensaures Natron, einfach	18,43
„ „ anderthalb	47,29
Schwefelsaures Natron	2,15
Chlornatrium	8,16
Kohlensaurer Kalk	0,20
Kohlensaure Bittererde	Spur
Borsäure	„
Organische Substanz	„
Unlöslicher Rückstand	4,11
Wasser	19,67

100,01

Ostindische Soda.

Kohlensäure	16,00
Schwefelsäure	4,01
Chlor	0,79
Natron	22,59
Kali	2,65
Kalk	0,16
Bittererde	0,30
Eisenoxyd	1,08
Thonerde	0,26
Kieselerde, Sand	34,65
Wasser	17,59

100,08

Wagner fand den alkalimetrischen Werth einer ostindischen Soda durch Massanalyse entsprechend 18,3 kohlensaurem Natron. Arabische Soda.

An der Ostküste des rothen Meeres bei Aden in einer Erstreckung von 10 Meilen im Zusammenhang mit Kalklagern, zu denen Seewasser durchsickert, finden sich unregelmässige Klumpen einer fast weissen Masse, worin sich glänzend (zum Theil kubisch) krystallinische und Theile von einer amorphen, fett anzufühlenden Masse von seifen- oder boraxartigem Geruch unterscheiden lassen. Die Araber nennen diese Soda, die zum Waschen, zur Schnupftabackfabrikation etc. gebraucht wird, „*Duk-duka*, *Hurka* oder *Kara*“. Haines fand darin

Kohlensaures Natron	51,05
Schwefelsaures Natron	Spur
Chlornatrium	24,94
Chlormagnesium	Spur
Wasser und organische Substanz	19,66
Sand	4,35

Summa . . . 100,00

Das Vorkommen von sodahaltigen Salzauswitterungen in der grossen ungarischen Ebene, ganz ähnlich wie von Salpeter und theilweise mit diesem auftretend, war schon in der Römerzeit bekannt. Der eigentliche Bezirk, wo sich diese natürliche Soda findet, ist das Land zwischen Donau und Theiss, etwa zwischen Kecskemét bis Szegedin, wo man das natürliche Product („*Széksó*“ oder „*Zickerde*“) auf 70- bis 75procentige Soda verarbeitet. Nördlich darüber hinaus bis ins Pesther und Baczer Comitath sowie südlich bis Titel wird der Széksó nur hier und da gesammelt und im rohen Zustande vom Seifensieder verwendet. — In dem Hauptbezirk sind fünf Siedewerke damit beschäftigt, die 6- bis 15procentige Rohsoda der Kehrplätze zu gereinigter Soda zu verarbeiten. Die Unsicherheit des Ertrags, je nach den trocknen oder feuchten Jahrgängen, steigende Löhne und Mangel an Brennstoff nebst der Concurrenz mit der künstlichen Soda aus Salz, haben die Erzeugung dieser Anstalten, 5- bis 6000 Ctr. 1852, im Jahr 1858 auf die Hälfte herabgebracht. In Ungarn überhaupt ist sie so im Rückgang, dass sie 1858 nur noch 8000 bis 9000 Ctr. (gegen 16800 Ctr. 1852) beträgt. Ungarische Soda.

Eine Probe Zickerde aus einer andern Gegend Ungarns (St. Andrae am Neusiedlersee) ergab J. Moser in 100 Theilen:

		Uebertrag	16,20
Natron	8,03	Schwefelsäure	3,48
Kali	3,12	Kieselsäure	1,04
Kalk	2,72	Wasser	15,50
Bittererde	Spur	Unlöslicher Rückstand *)	54,99
Thonerde und Eisenoxyd	2,33	Kohlensäure und Verlust	8,79
	16,20		100,00

*) In Salpetersäure.

jene 8,0 Natron entsprechen 13,7 kohlensauren Natron.

Ein wie es scheint gereinigter Székso enthielt in einer von Vol-land untersuchten Probe: 89,8 Proc. kohlen-saures Natron, 9 Proc. andere Natronsalze, namentlich Chlornatrium und 1 Proc. unlösliche Erden.

Soda aus Strandgewächsen.

Allgemeines.

Die grosse Mehrzahl der Pflanzen ist, was die Alkalien der aus dem Boden gezogenen Nahrung betrifft, im Wesentlichen auf Kali angewiesen. Für eine Minderzahl ist umgekehrt das Natron das Alkali, mit welchem sie vorzugsweise ihr vegetatives Bedürfniss bestreiten. Solche Pflanzen folgen namentlich dem Chlornatrium an das Meeresufer, in die Salzsteppen, in die Nachbarschaft der Soolquellen und werden darum gemeinhin „Salzpflanzen“ genannt; durch Einäschierung geben sie einen Rückstand, der seine alkalische Beschaffenheit vorzugsweise oder ganz dem Natron und nicht dem Kali verdankt, mithin nicht zu Potasche, sondern zu Soda zu verwerthen ist. Dieses Verhältniss ist indessen nur wahr für die Land- und Strandpflanzen; die im Meere selbst wachsenden Pflanzen, wie die Tangarten, geben eine Asche (Vareck, Kelp) ganz anderer Natur, mit nur sehr geringen Mengen von alkalischen Natronsalzen, und unterliegen einer ganz andern später zu besprechenden Verwendung.

In Europa ist es vorzugsweise die Familie der *Atripliceen* oder meldenartigen Gewächse zu der die Salzpflanzen gehören. Hierher und zu dieser Familie zählen die Gattungen: *Atriplex* (portulacoides), *Che-nopodium*, *Salsola* (soda, kali, tragus, arenaria, clavifolia, vermiculata, brachiata), *Salicornia* (arenaria, europaea), endlich *Kochia* (sedoides). Dazu kommen *Statice limonium* aus der Familie der *Plumbagineen* und *Triglochin maritimum* aus der der *Iunceen*. In wärmeren Klimaten kommen aus der Familie der *Ficoideen* oder der feigenartigen Gewächse hinzu: *Reaumeria*, *Tetragonia*, *Nitraria* und *Mesembryanthemum* (cristallinum).

Wo diese Pflanzen Gegenstand der Sodagewinnung sind, weiss man sie meist nach dem Gehalt der Asche sehr gut auszuwählen. Die besten pflegt man zum Zweck der Sodagewinnung eigens anzubauen. Die Gewinnung von Soda aus Pflanzen hatte ihren Sitz und hat ihn zum Theil noch an den Küsten von Schottland und Irland, noch mehr am Mittelmeer auf Sicilien, Sardinien (wo sie jährlich noch an 100,000 Ctr. beträgt) an der Spanischen Küste, an der afrikanischen Küste (Marocco) auch auf einigen Inseln des atlantischen Meeres (Teneriffa der Canarien); ferner in den Steppen des südlichen Russlands und von Armenien. Wieviel auf die Auswahl der Pflanzen ankommt, beweisen die Beobachtungen von Becker. Nach ihm enthalten die reichsten Aschen und zwar von:

Salsola clavifolia	45,99
„ soda	40,95
„ Kali	34,00
„ brachiata	26,26
Halimocnemum caspicum . . .	36,79
Kochia sedoides	30,84

Procent kohlen-saures Natron, dagegen die Asche der mit den genannten Arten in den südrussischen Steppen wachsenden *Schoberia acuminata* nur 7,2 Procent.

Die Gewinnung der Soda aus den Pflanzen beschränkt sich auf die Einsammlung in der geeigneten Jahreszeit, auf das Trocknen an der Luft und auf das Einäschern. Die Einäschernung geschieht indessen in einer bestimmten planmässigen Weise in Gruben von 1 bis 1½ Meter im Geviert bei ebensoviel Tiefe, mit gepflastertem Boden. Nachdem man auf dem Boden einen Theil des trockensten Vorrathes möglichst locker geschichtet und angezündet hat, bis er in lebhaftere Verbrennung übergegangen ist, nährt man das Feuer durch Eintragen der Pflanzenmasse armvollweise nacheinander, indem man erst dann frisch auflegt, wenn die Flamme des vorher aufgegebenen Antheils nachlässt, so dass in der Grube stets nur eine beschränkte Menge, aber unter flottem Luftzutritt verbrennt. So geht die Arbeit mehrere Tage ununterbrochen fort. Die Asche der eingetragenen Vegetabilien sammelt sich an, erhitzt sich bei der Dauer des Feuers und dem Zusammenhalten der Wärme in der Grube mehr und mehr, bis sie rothglühend geworden zu einer teigartigen Masse erweicht. Man arbeitet diese zuletzt durcheinander, um ihr mehr Gleichförmigkeit zu geben, lässt sie erkalten und bricht sie dann in Brocken aus für den Handel.

Das Product, die natürliche Soda, fällt je nach der Behandlung und dem Gang der Arbeit sehr verschieden aus, bald weisser bald grauer, bald mehr bald weniger mit Kohlentheilen vermenget. Dadurch giebt es für die Soda derselben Herkunft und Darstellung schon Unterarten, z. B. für die spanische Soda in Frankreich *soude douce, melangée, bourde*. Die Hauptsorten unterscheiden sich nach dem Ursprung, nach Ort der Gewinnung und Pflanzengattung. Sorten.

Als die beste Soda ist immer die spanische angesehen worden. Sie wird durch Anbau der „Barilla“ (d. i. besten Seepflanzen, nämlich *Salsola soda, vermiculata* etc.) gewonnen und unter den Namen jener Pflanzen als Barilla oder auch als Soda von Alicante, von Carthagera, von Malaga in den Handel gebracht. Sie bildet feste, gesinterte, dunkelaschfarbige Massen von 25 bis 30 Proc. kohlen-saurem Natron.

Im südlichen Frankreich gewinnt man zwei verschiedene Sorten: um Narbonne aus dem Salicor, (d. i. *Salicornia annua*), das Salicor oder Soda von Narbonne mit etwa 14 bis 15 Proc. kohlen-saurem Natron und die sogenannte „Blanquette“ aus mehreren Arten Salz-pflanzen (*Salicornia europaea; Atriplex portulacoides, tragus* und *Kali; Statice limonium*.)

Insofern die Soda der Salzpflanzen eine blosse gesinterte, aber nicht durch Auslaugen gereinigte Pflanzenasche ist, enthält sie sämtliche anorganischen Bestandtheile der Pflanzen. Mit Wasser behandelt giebt sie daher stets einen unlöslichen Rückstand aus den Verbindungen der alkalischen Erden, des Eisens etc. Die armenische Soda z. B. hinterlässt 30 bis 31 Proc. unlöslichen Rückstand. Der auflösliche Theil besteht neben kohlen-saurem Natron aus schwefelsaurem Natron, Chlornatrium, den entsprechenden Kalisalzen, auch aus geringen Mengen von Schwefelalkalimetallen und unterschwefligsauren Salzen, durch Reduction der schwefelsauren Alkalien bei der Verbrennung entstanden. Der auflösliche Theil giebt durch Krystallisation einen hohen Betrag an alkalischen Salzen, weil diese meist Wasser aufnehmen. So erhält man von armenischer Soda z. B. ungefähr das gleiche Gewicht an krystallisirtem kohlen-sauren Natron (Abich).

Zuweilen werden sie noch absichtlich für Zwecke der Seifensiederei mit Kochsalz versetzt. Girardin z. B. fand in einer solchen alicantischen Soda 2 Proc. kohlen-saures, 30,0 schwefelsaures Natron, 65 Proc. Chlornatrium und 3 Proc. unlöslichen Bestand.

Künstliche Soda.

Vorbemerkung.

Künstliche Soda wird heutzutage so gut wie ausschliesslich nach dem Verfahren von Leblanc gewonnen. Der Ausgangspunkt nach dieser Methode ist demgemäss das gewöhnliche Salz. Man verwandelt es zuerst in schwefelsaures Natron, im Sprachgebrauch der Fabriken „Sulfat“ genannt („*saltcake*“*) der Engländer). Bei dieser Umwandlung wird das Chlor des Salzes als ein Aequivalent Salzsäure frei, so dass mit Gewinnung des Sulfats auch die der Salzsäure verbunden ist. Das Sulfat ist theils unmittelbar Handelsartikel (für den Bedarf der Glashütte u. s. w.) theils Rohmaterial für die eigentliche Sodafabrikation.

Der Sulfatbetrieb.

Der Betrieb auf Sulfat umfasst die Zersetzung des gemeinen Salzes durch Schwefelsäure zur Gewinnung von schwefelsaurem Natron und von Salzsäure. Dabei ist zunächst die Beschaffenheit des Rohmaterials ins Auge zu fassen.

Was die Schwefelsäure anbelangt, so verwendet man diese, wie sie die Schwefelsäurefabrikation liefert, entweder als „Kammersäure“ (S. 342) oder doch nur in Bleipfannen concentrirt, also von 58° bis 60° B. Völlige Concentration in Platin oder Glas würde eine überflüssige Vertheue-

*) „*Saltcake*“ gleich Salzkuchen.

rung des Sulfats sein. Flüchtige Beimengungen, wie Salpetersäure etc. sind dabei ohne nachtheiligen Einfluss, dagegen verbleiben die nichtflüchtigen Beimengungen, namentlich Eisen, Blei und Arsenverbindungen in dem Sulfat. Ihres geringen Betrags wegen, werden sie meist nicht berücksichtigt, doch können Fälle vorkommen, namentlich bezüglich des Arsens bei Schwefelsäure aus Kiesen, die ihre Beseitigung räthlich machen.

Materialien.
Schwefel-
säure.

Weit mehr Schwierigkeiten als die Schwefelsäure bietet die Wahl des Salzes. Sowohl Stein- als Kochsalz enthalten neben dem Chlornatrium beinahe immer andere Salze und Unreinigkeiten (vergl. die Analysen S. 38 ff. und 84 ff.) deren Betrag häufig hoch genug ist, um sie von der Anwendung auszuschliessen. Namentlich sind es die schwefelsauren Salze und die Chlorüre des Calciums und Magnesiums, die hier in Betracht kommen. Bei den Steinsalzsor ten sind es ferner die in Wasser unlöslichen Bestandtheile, eingemengte thonige und eisenhaltige Stoffe, häufig ein Betrag von mehreren Procenten. Manche, wie das württembergische Steinsalz von Schwäbisch Hall und Friedrichshall sind indessen bei ihrer ungewöhnlichen Reinheit direct anwendbar. Im Allgemeinen sind die Kochsalzsor ten vorzuziehen und weitaus in der Mehrzahl der Fabriken das eigentliche Material. Schwefelsaurer Kalk (von Spuren bis $1\frac{1}{2}$ Proc.) ist darin so gut wie ständige Beimengung, dann Chlorcalcium und Chlormagnesium (bis zu 1 Proc.) bald einzeln, bald zusammen. Endlich enthalten alle Kochsalzsor ten hygroscopisches Wasser, welches bei einem Betrag von $1\frac{1}{2}$ bis 7 Proc. von dem in Rechnung zu nehmenden Gewicht abzuziehen ist. Die erdigen Chlorüre binden ihr Aequivalent Schwefelsäure, die zu Verlust geht; die übrigen Beimengungen verunreinigen das Product; noch andere sind für die eigentliche Sodafabrikation von Nachtheil, indem sie Natron binden und dem Gehalt der rohen Soda schaden. Zu den grossen Vergünstigungen der englischen Sodafabrikation durch die Natur gehört, neben Reichthum an Steinkohle und billigem Salz, auch dessen Reinheit. So wie es die Salinen von Cheshire liefern, ist es fast frei von erdigen Chlorüren, sehr weiss und zieht an der Luft keine Feuchtigkeit an; Brown fand darin:

Chlornatrium	93,16	Uebertrag	94,28
Chlorkalium	Spur	Schwefelsaure Magnesia .	0,13
Chlormagnesium	0,11	Kohlensauren Kalk	0,15
Schwefelsauren Kalk . . .	1,01	Wasser	5,44
	<hr/> 94,28		<hr/> Summa: 100,00

Die Umwandlung des Salzes in Sulfat beruht im Endergebniss immer auf der Umsetzung gleicher Atome Chlornatrium und Schwefelsäurehydrat zu gleichen Atomen Chlorwasserstoff und schwefelsaurem Natron. Diese Umsetzung geht jedoch nicht so ohne weiteres, sondern stufenweise vor sich, indem sich dabei die Neigung der Schwefelsäure geltend macht, sogenannte saure Salze zu bilden, ganz ähnlich wie bei der Zersetzung

Chemischer
Vorgang.

des Salpeters (S. 373). Dieses Verhalten ist nun für die Ausführung und die Form des Betriebs in der Praxis in hohem Grade maassgebend. In der That, wenn man gleiche Atome Chlornatrium und Schwefelsäurehydrat zusammenbringt und allmählig erwärmt, so beginnt die Entwicklung der Salzsäure schon bei mässigem Wärmegrad, sie wird aber bei dieser Temperatur nur sehr theilweise ausgetrieben; erst bei einem beträchtlich höheren Wärmegrade entwickelt sich der Rest. Im ersten Stadium zersetzt die Schwefelsäure nur so viel Chlornatrium als erforderlich, um doppeltchwefelsaures Natron zu bilden; das zweite Stadium besteht in der Einwirkung dieses doppeltchwefelsauren Natrons auf das noch übrige Chlornatrium, wobei sich dieses unter Entwicklung eines zweiten Antheils Salzsäure in einfachschwefelsaures Natron umsetzt. Der Vorgang wäre demnach:

im ersten Stadium bei

niederer Temperatur: $2\text{ClNa} + 2\text{SO}_3\text{HO} = \text{NaO}, 2\text{SO}_3 + \text{ClH} + \text{ClNa}$

im zweiten Stadium bei

hoher Temperatur: $\text{ClNa} + \text{NaO}, \text{HO}, 2\text{SO}_3 = 2\text{NaO}, \text{SO}_3 + \text{ClH}$.

Bei der Arbeit im Grossen, wo man die entsprechenden Temperaturgrade weder festhalten kann noch will, ist keineswegs zu erwarten, dass das Chlornatrium in jedem Stadium gerade zur Hälfte zersetzt wird; im Gegentheil greift immer der erste Theil der Umsetzung mehr oder weniger in den zweiten über. Man rechnet, dass von der überhaupt freierwerdenden Salzsäure 70 Proc. in dem ersten Stadium, 30 Proc. im zweiten Stadium entwickelt werden. Immerhin und im Allgemeinen geht diese in zwei Instanzen vor sich, erst bei niederer Temperatur, dann bei der Glühhitze, und auf diese Theilung sind die Einrichtungen stets berechnet. Praktisch hat diese Scheidung zunächst die wichtige Folge, dass im ersten Stadium sehr reine Salzsäure, im zweiten viel weniger reine sich entwickelt. Namentlich tritt in diesem zweiten Stadium der Fall ein, dass Antheile des doppeltchwefelsauren Natrons den höheren Hitzgrad annehmen ohne in hinreichender Berührung mit Chlornatrium zu sein, und dann wasserfreie Schwefelsäure entbinden, welche sich der Salzsäure beimischt.

Die Oefen.

Die Sulfatöfen aller Gattungen umfassen, wie sie auch eingerichtet sein mögen, stets drei Glieder: den Raum zur vorläufigen Zersetzung des ersten Stadiums, dann den Raum zur vollständigen Zersetzung, endlich die Vorrichtung zur Ableitung des Salzsäuregases und seiner Verdichtung in Wasser zu wässriger Salzsäure. Die Erhitzung der Beschickung geschieht entweder in geschlossenen Gefässen von aussen, oder so dass sie unmittelbar mit den Feuergasen in Berührung kommt.

Der für die anfängliche Zersetzung bestimmte Raum ist jederzeit geschlossen und von aussen erhitzt; ein Gefäss von Metall, in der Regel von Gusseisen, seltener aus Blei, dient zur Aufnahme der Beschickung. In dem Raum zur endlichen Zersetzung liegt die Beschickung auf der

blossen Sohle des Ofens; sie wird darin entweder unmittelbar von der Flamme getroffen (Flammöfen), oder der Raum wird von aussen geheizt wie eine Muffel, so dass Feuerluft und Salzsäure getrennt bleiben (Muffelöfen).

Für die Ausführung bedingt dies insofern einen sehr wesentlichen Unterschied, als die Einmischung von anderen Gasen die Verdichtung der Salzsäure ungemein erschwert. Die Verdichtung der Salzsäure aus geschlossenen Gefässen ist daher ohne Vergleich leichter als der aus den Flammöfen. Man kann annehmen, dass die Salzsäure in den Flammöfen ihr 60- bis 80faches Volum Feurgase aufnimmt (Schubarth); ein Cubikmeter des Gasgemisches enthält daher nur etwa 15 bis 20 Grm. Salzsäure, während die aus den Schalen aufsteigenden Gase im Cubikmeter etwa 600 Grm. enthalten (A. Smith), wenigstens so lange die Beschickung bei geschlossenen Thüren ruhig liegt. Während des Umkrückens bei offenen Thüren sinkt jener Betrag bedeutend, bis auf 2 Grm. und darunter, obwohl nur vorübergehend. Die Muffeln verhalten sich ähnlich wie die Schalen.

Gewöhnlich werden die Sulfatöfen einer Anstalt durch einen gemeinschaftlichen Kamin betrieben, mit dem sie durch unterirdische Föhrer in Verbindung stehen.

Dem Obigen zufolge bestehen die Sulfatöfen an und für sich aus zwei Abtheilungen: aus der Abtheilung mit der Schale (Pfanne), worin die Zersetzung eingeleitet wird, und aus dem Calcinirraum zum Fertigmachen der Beschickung. Innerhalb dieser Verbindung sind aber verschiedenartige Anordnungen gebräuchlich. Entweder ist der Calcinirraum ein offener Flammofen oder er ist ein Muffelofen; entweder ist mit der Schale ein einfacher oder ein doppelter Calcinirofen verbunden; selten endlich mit dem einfachen Calcinirraum zwei Schalen. — Die Pfannen sind am besten achteckig und wie die Schalen von Gusseisen. Diese sind flache Gefässe in Form eines Kugelabschnitts, 3 bis 4 Meter im Durchmesser, $\frac{1}{2}$ Meter tief bei 6 bis 9 Centimeter Wandstärke, häufig in der Mitte doppelt so stark als am Rande. Die Decke bildet entweder ein Kugelgewölbe von feuerfesten Steinen oder eine zweite darüber gestülpte Schale. Schalen als Gewölbe gewähren einige Ersparniss an Brennstoff, werden aber durch die Säure stark angegriffen. Die Schalen liegen mit dem Rand ringsum in der Breite von etwa $\frac{1}{4}$ Meter auf dem Mauerwerk auf, so dass der Boden mit einer Fläche von etwa $2\frac{1}{2}$ Meter Durchmesser frei vom Feuer getroffen wird. Zuweilen stützt man sie noch in der Mitte durch einen kleinen Pfeiler. Wo es besonders darauf ankommt, das Sulfat eisenfrei zu haben, füttert man Pfannen oder Schalen mit Blei.

Fig. 122 u. 123 (a. f. S.) ist ein Sulfatofen mit Schale und zwei Flammöfen zum Calciniren, aus der Sodafabrik von J. Hutchinson zu Widness in England. Die eiserne Schale *A* und die beiden Flammöfen *B* und *C* rechts und links sind sämmtlich mit besonderen Feuerungen versehen, *a* ist die für den linken, *c* die für den rechten Flammofen und *b* die für die Schale.

Die Oefen.
Flammöfen.

Nachdem das Feuer von *b* aus den Boden der Schale erhitzt, wird es von den nach oben mit Schlitzzen versehenen Zügen *nn* eingeschluckt und in

Fig. 122.

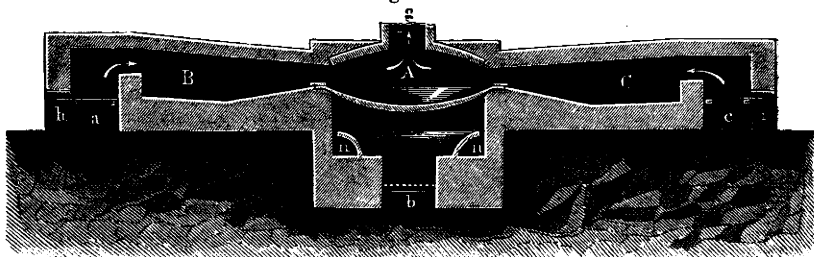
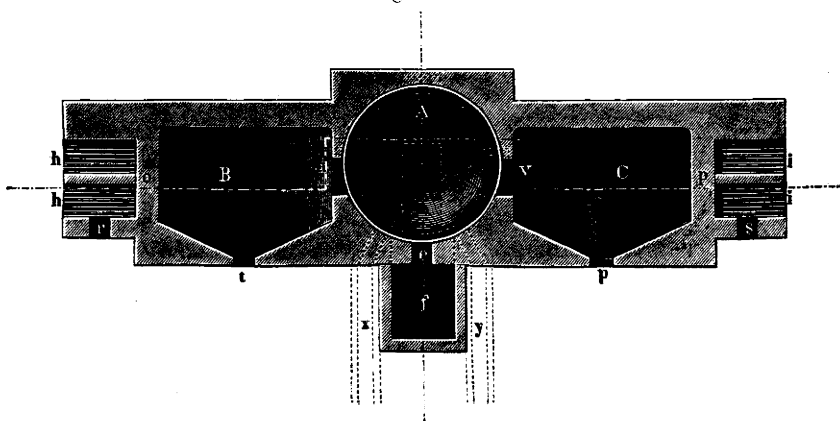


Fig. 123.



die unter dem Boden befindlichen Canäle *xy* nach dem Schornstein abgeführt. Die Feuerungen der beiden Flammöfen sind mit Doppelrosten eingerichtet; die Flamme schlägt zuerst über die Feuerbrücken *o* und *p* in den Arbeitsraum, streicht dort über die auf der etwas ansteigenden Sohle ausgebreitete Beschickung weg und tritt dann durch die gegenüberstehenden Oeffnungen *u* und *v* in den Raum über der Schale. In den beiden Flammöfen vermischen sich die Feuergase mit der Salzsäure des Calcinirraums; das Gemenge nimmt, in den Raum der Schale eingetreten, auch noch die Salzsäure dieser letzteren auf und entweicht mit dieser durch das weite Abzugsrohr *g* aus Thonröhren nach den Verdichtern. Durch *h* und *i* tritt die Luft unter die Doppelroste der Flammöfen, die von *r* und *s* aus bedient werden; *f* ist die Versenkung, durch die man zur Feuerung der Schale gelangt; gerade darüber ist die Thür *e* zum Beschicken der Schale. Die Beschickung der Schale wird zum Calciniren und Fertigmachen abwechselnd durch *u* und *v* auf die Sohle der Flammöfen gezogen. Diese Ofeneinrichtung ist zu rascher Arbeit und grosser Production geeignet, aber wegen der Einmischung der Feuergase von zwei Flamm-

öfen für die Verdichtung der Salzsäure ungünstig. Getrennte Ableitung der Salzsäure aus der Schale *A* und der mit Feuergasen gemengten Salzsäure aus den Flammöfen *B* und *C* würde sie wesentlich erleichtern.

Weitaus am zweckmässigsten in Bezug auf die Verdichtung der Salzsäure ist die Verbindung einer Schale mit einem Muffelofen, Fig. 124 bis 127, wie sie auch in Deutschland am gewöhnlichsten ist. Fig. 124 ist

Fig. 124.

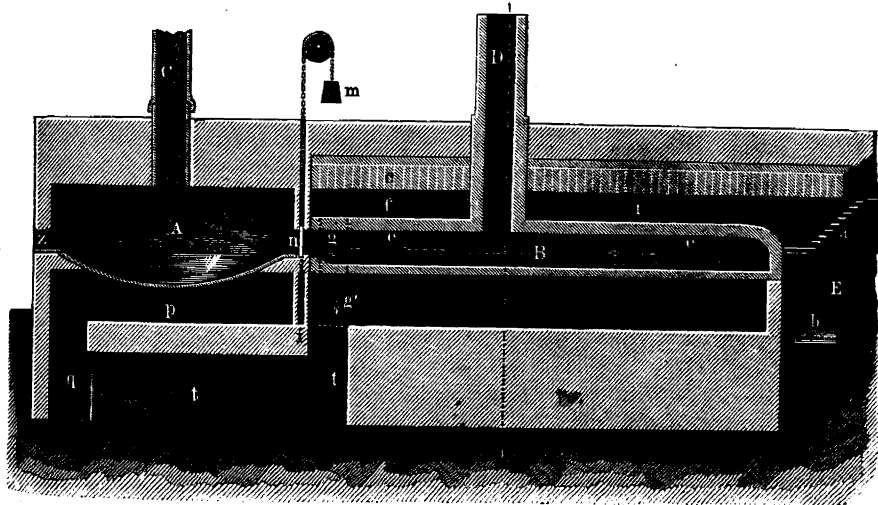
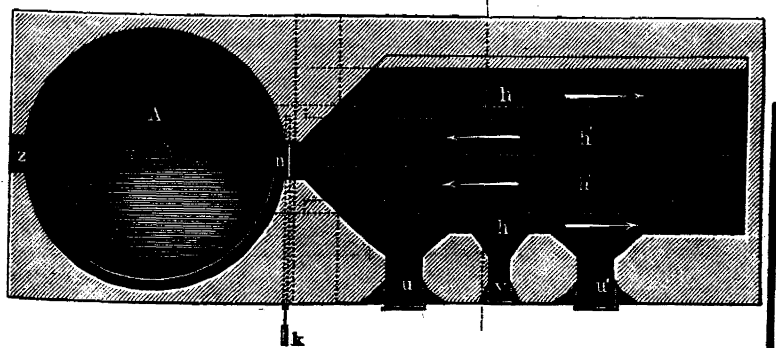


Fig. 125.

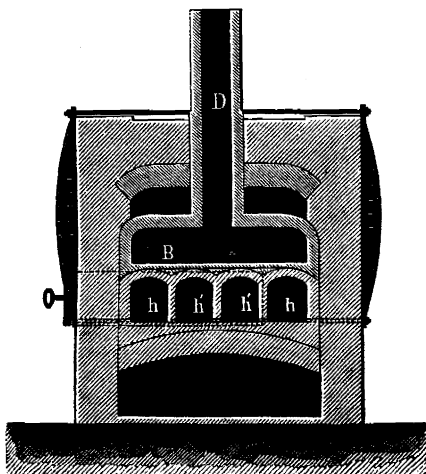


der senkrechte Durchschnitt nach der Länge, Fig. 126 (a. f. S.) nach der Quere der Muffel; Fig. 125 ein wagerechter Schnitt in der Höhe der Arbeitsöffnungen; Fig. 127 (a. f. S.) eine Seitenansicht. Die mit feuerfesten Steinen überwölbte Schale *A* und die Muffel *B* werden mit ein und derselben Feuerung betrieben, so zwar, dass das Feuer zuerst die Muffel

Die Oefen;
Muffelofen.

trifft, die höhere Hitzgrade bedarf, und dann die Schale. Die Feuerung *E*, für mulmige Braunkohlen, ist mit Treppenrost *a* eingerichtet; die

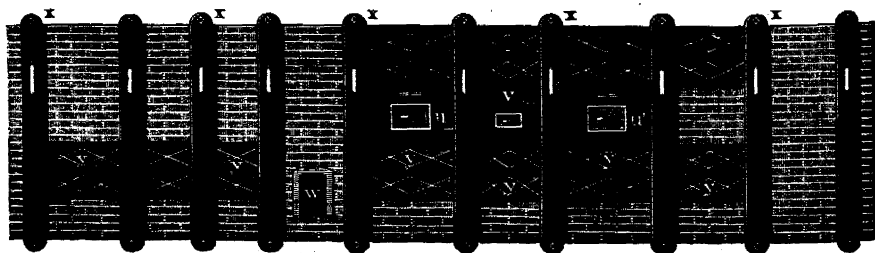
Fig. 126.



Versenkung *b* im Aschenfall ist mit Wasser gefüllt (ähnlich wie bei den Leuchtgasöfen S. 357). Die Flamme nimmt ihren Weg über die Muffel durch den Zug *f*, zwischen der Decke *e* der Muffel und dem feuerfesten Gewölbe *c* des Ofens, fällt dann durch die (mit punktirten Linien angegebenen) Füchse *g* und *g'* abwärts in den Raum unter der Sohle der Muffel, der aus vier überwölbten Zügen besteht. Hier ziehen die Feuer- gase zuerst in der Richtung der Pfeile durch die beiden Züge *h, h* an den Seitenwänden hin, dann durch die beiden mittleren Züge *h' h'* wie-

der zurück nach der Pfanne. Dort können sie je nach der Stellung des Schiebers *i i*, der bei *k* gezogen wird, nach Bedürfniss entweder unter den Boden der Schale durch *p* in den zum Kamin führenden Fuchs *q*, oder bei geschlossenem Schieber unmittelbar durch den Zug *t* nach diesem Fuchs *q* geleitet werden.

Fig. 127.



Das Salzsäuregas wird aus der Schale durch die Thonröhre *C*, aus der Muffel durch den Canal *D*, getrennt zur Verdichtung abgeleitet. Die eine Beschickung bildende Menge Salz wird in die Schale durch die Thüre *z* eingetragen, die Schwefelsäure durch ein in der Decke eingesetztes Bleirohr zugelassen. Der Zugang *n* ist mit dem am Gegengewicht *m* aufgehängten Schieber verschliessbar und dient zum Ueberkrücken der Beschickung aus der Schale in die mit drei Arbeitsöffnungen *u, u'* und *v* versehene Muffel-

In der vorderen Ansicht des Ofens, Fig. 127, ist *w* ein Zugang zu dem Fuchs *t*, *x* und *y* sind die eisernen Schienen und Platten der Ofenrüstung.

Von den vorstehenden als Beispiele gegebenen Einrichtungen der Sulfatöfen giebt es natürlich zahlreiche Abweichungen. Hierher gehören: Flammöfen neben der Schale mit zwei Sohlen, Heizung der Schale von oben, nicht bloss von unten; Öfen mit Räumen zum Vorwärmen von Salz oder Säure. In einigen Fabriken Süddeutschlands giebt man diesen Öfen zwei Bleipfannen zum Vorwärmen der Schwefelsäure. Sie stehen auf der Decke auf dem mit Eisenplatten gedeckten Fuchs, durch den die Heerde Flamme nach dem Kamin abzieht. Sie werden abwechselnd durch eine Rinne in die Mitte des Arbeitsraumes entleert.

Ueber die Wahl der einen oder anderen Einrichtung entscheidet Herkommen und Gewohnheit, der Werth des Brennstoffs, der Werth der Salzsäure im Handel, polizeiliche Vorschriften wegen Benachtheiligung der Umgebung durch entweichende Salzsäure, dann aber auch die Einteilung der Arbeit, so dass beide Stufen der Zersetzung thunlichst gleichen Schritt halten.

Ein Sulfatofen geht 6 bis 8 Monate auch 1 Jahr und darüber ohne Hauptausbesserung. Die Wände müssen durchaus mit guten feuerfesten Steinen ausgefüttert sein. Insofern dieses Futter mehr die Rolle eines säurefesten Materials spielt, hängt das Stehen der Steine ebensoviel von gutem Brand als von der Güte des Materiales ab. Schlecht gebrannte Steine von dumpfem Klang haben loses Gefüge, werden auf beträchtliche Tiefe von den sauren Dämpfen durchdrungen und zerbröckeln dann sehr rasch. Namentlich gilt dies auch von Steinen, die zu stark mit Sand versetzt sind.

Die Beschickung eines Sulfatofens an Salz wechselt von etwa 250 Kilogr. bis zu 700 Kilogr. und darüber; dazu kommen an Schwefelsäure, je nach ihrer Stärke, die meist 60° B. ist, auf 100 Gwthle. Salz 90 bis 115 Gwthle. Das Gesamtgewicht einer Beschickung beträgt daher von 500 bis an 1500 Kilogr. In England, wo man auf rasche Arbeit besonders viel Gewicht legt, setzt man in 24 Stunden oft 16 bis 24 Beschickungen durch, in Deutschland meist nur 5 bis 6, höchstens 10. Die Einführung der Schalen hat wesentlich dazu beigetragen, die Arbeit zu fördern.

Die Arbeit beginnt mit dem Eintragen des Salzes in die nach dem Entleeren von der vorhergehenden Beschickung noch heisse Schale durch die Arbeitsthür; nachdem sie wieder geschlossen ist, lässt man aus einem Vorrathsgefäss von Blei durch ein heberartig gebogenes Rohr die Säure, am besten auf etwa 50° C. erwärmt, nachlaufen. Das Vorwärmen der Säure (und, wo es üblich, des Salzes) dient zur Erhaltung einer gleichmässigen Temperatur. Das Bleigefäss für die Säure befindet sich in einer zum Abfliessen geeigneten Hölhelage und ist zugleich mit einer Marke versehen, welche die Menge der Säure bestimmt. Die Einwirkung beginnt sofort unter starkem Aufkochen und Neigung zum Steigen. Um diese zu mässigen und die Säure mit dem Salz möglichst

Arbeit. allseitig in Berührung zu bringen und gleichmässig zu mischen, ist es unerlässlich, nunmehr die Beschickung von der wieder geöffneten Arbeitsthür aus gut umzuhrücken. Wird diese Vorsicht vernachlässigt oder mangelhaft geübt, so bilden sich Knollen und Brocken, die im Inneren Salz einschliessen; indem dieses der Zersetzung entzogen wird, bleibt ein entsprechender Antheil Schwefelsäure ungebunden, wodurch die Schale um so stärker angegriffen und das Product eisenhaltig wird. Die unvollständigere Zersetzung solcher Brocken verräth sich schon durch die Färbung. So fand Schrader in röthlichen Knollen $12\frac{1}{2}$ Proc. unzersetztes Salz, während die weissen Knollen derselben Beschickung nur noch $2\frac{1}{2}$ Proc. enthielten. In England helfen sich die Arbeiter gegen das starke Steigen der Mischung zuweilen dadurch, dass sie ein paar Löffel voll Oel eingiessen.

Ist die Masse vorschriftsmässig umgekrückt, so wird die Arbeitsthür geschlossen, an den Fugen gut verstrichen und die Mischung bei verstärktem Feuer sich selbst überlassen. Verschluss der Arbeitsthür mit Bügel und Druckschraube wie an den Gasretorten sind vortheilhaft. Die Entwicklung der Salzsäure nimmt nun ihren ununterbrochenen Fortgang, und in dem Masse als sie fortschreitet verdickt sich die anfangs mehr flüssige Beschickung, bis sie zuletzt (nach $\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden je nach der Grösse der Beschickung) eine teigartige Beschaffenheit annimmt. Damit ist die Umsetzung in der Schale zu Ende; die Mischung wird nun in den inzwischen frei gewordenen Calcinirraum befördert und zu dem Ende der Schieber, der diesen Raum mit der Schale verbindet, aufgezo-gen. Ist dies geschehen, so erhält die Muffel eine neue Beschickung, während man die in den Calcinirraum hinübergeschaffte halbfertige Beschickung zunächst auf der Sohle desselben von den Arbeitsthüren aus gleichmässig ausbreitet. Im Calcinirraum vollendet sich die Umsetzung unter dem Einfluss der Rothglühhitze, indem zugleich alles Flüchtige, Salzsäure, etwa überschüssige Schwefelsäure und Wasser ausgetrieben werden. Der Arbeiter unterstützt dies seinerseits, indem er die Beschickung in regelmässige Zeitabschnitte mit der Krücke wendet, um alle Theile nach und nach der Einwirkung der Hitze darzubieten; dabei ist er bemüht, die etwa vorhandenen Knollen möglichst zu zerschlagen und zu zerkleinern. Im Flammofen geht diese Arbeit wegen der unmittelbaren Wirkung des Feuers rascher und ungleich leichter, weil alles unter der Beleuchtung der Flamme besser zu übersehen und zu unterscheiden ist; in der Muffel, wo die Hitze durch die Wände hindurch wirken muss, langsamer und bei der ungenügenden Helle, namentlich zu Anfang der Operation, auch weniger leicht. Nach etwa 3 bis 4 Stunden ist die Beschickung im Calcinirraum gar und wird dann ausgezogen auf eine mit Platten belegte Stelle vor den Ofen, oder in einen geschlossenen Abkühlungsraum unter diesen, wo sie einige Zeit zum Verköhlen liegen bleibt. Es entwickelt sich während dessen immer noch etwas Salzsäuregas, welches man durch eine besondere Schutzesse ableitet.

Wie sich von selbst versteht, muss Vorsorge getroffen sein, dass das Salzsauregas während des Umkrückens nicht aus den Ofen heraustritt und die Arbeiter belästigt. Wo es angeht, werden wohl Fische geöffnet, welche direct nach dem Kamin führen und so vermehrten Zug bedingen; man öffnet die Verbindung der Schale mit dem Calcinirraum und dergleichen mehr.

Das fertige abgekühlte Sulfat ist ein weisses, trockenes Salzmehl; vor der völligen Abkühlung, so lange es noch heiss aber nicht mehr glühend ist, erscheint es hell citronengelb*).

Der Theorie nach geben 100 Gwthle. reines Chlornatrium 121,3 wasserleeres schwefelsaures Natron. Bei dem Betrieb im Grossen, wo die das Chlornatrium begleitenden Stoffe des Salzes, seine Feuchtigkeit, die unvermeidliche Unvollständigkeit der Zersetzung und dergleichen mehr in Frage kommen, ist die Ausbeute stets geringer, nicht leicht mehr als 114 Proc. oft nur 102 und 103 Proc. Nach Schubarth erhielt man im grossen Durchschnitt von 100 Gwthln. verarbeitetem Salz in vier belgischen Fabriken folgenden Ertrag an Sulfat:

Risle 1844	Floreffe 1854	Moustier	Annelais
109 Gwthle.	108 Gwthle.	113 Gwthle.	102 Gwthle.

Nachstehende Analysen geben Aufschluss über den näheren Bestand des Sulfats:

	Chandelon			Brown	Theilkühl
	Englisch	Belgisch		Englisch	und Linden
	aus Eisen	aus Blei			
Schwefelsaures Natron	93,15	94,10	95,29	96,22	93,1
Schwefelsaurer Kalk .	1,21	0,84	0,86	0,97	—
Schwefelsaure Bittererde	—	0,35	0,77	0,29	—
Schwefelsaure Thonerde	0,15	0,16	0,41	—	—
Schwefels. Eisenoxyd .	0,75	0,97	0,14	0,23	0,4*)
Schwefelsaures Blei .	—	—	0,05	—	—
Chlornatrium	1,66	0,14	0,37	1,09	0,6
Schwefelsäure	1,44	2,52	1,30	0,88	—
Wasser	1,28	0,48	0,29	—	4,5
Unlösliches (Sand) . .	0,26	0,42	0,51	0,31	0,3
	99,90	99,98	99,99	99,99	100,1**)

*) Eisenoxyd.

**) Dazu 1,2 kohlensaures Natron.

*) Dieselbe Erscheinung zeigen bekanntlich auch andere Körper. So zeigt das gewöhnliche Porcellan, nachdem es aufgehört hat zu glühen, eine schöne Citronenfarbe, die erst mit dem völligen Erkalten ins rein Weisse übergeht.

Das Sulfat;
chem. Be-
stand.

Die von Chandelon untersuchten Sorten sind unter der mittleren Güte, gewöhnlich fällt der Gehalt an schwefelsaurem Natron nicht unter 96 (wie bei der Brown'schen) bis 98 Proc., steigt auch bis 99 $\frac{1}{2}$ Proc.

Keine der obigen vier ersten Analysen führen saures schwefelsaures Natron an; dass dies aber sehr oft und zwar zuweilen in beträchtlicher Menge vorhanden ist, beweisen die folgenden Analysen von Theilkuhl, unter denen namentlich die des Sulfats von Ocker auffällt, dessen ungewöhnlicher Ueberschuss von Schwefelsäure nicht von mangelhafter Zersetzung des Kochsalzes herkommt:

	Von Nienburg	?	Von Lüneburg	Von der Ocker
Schwefelsaures } neutral .	96,2	93,3	90,5	65,9
Natron } sauer .	0,5	2,4	8,0	31,8
Chlornatrium	1,5	2,9	0,03	—
Schwefelsaures Eisenoxyd .	0,5	0,5	0,3	1,6
Sand	0,2	0,3	0,1	0,2
Wasser	0,8	0,8	1,1	0,4
	99,7	100,2	100,0	99,9

Salzsäurebetrieb.

Allgemeine
Bemerkung.

In dem Sulfatbetrieb ist die Abscheidung des ganzen dem Chlorgehalt des Kochsalzes äquivalenten Betrags von Salzsäure eine zwingende Nothwendigkeit. Mit dem raschen Aufschwung der Sodafabrikation ist zwar die Menge der auf diese Art freiwerdenden Salzsäure, aber keineswegs der Verbrauch derselben in gleichem Schritt gestiegen. Welche Höhe die Masse der auftretenden Salzsäure bei diesem Gang der Dinge erreicht hat, zeigen folgende Beispiele verschiedener Betriebsjahre, worin aus der Menge des in 24 Stunden verarbeiteten Salzes und aus seinem Gehalte an reinem Chlornatrium die entsprechende Menge der freigewordenen Salzsäure berechnet ist:

	Salz		Chlornatrium, reines, verar- beitet Kilogr.	Daraus entwickeltes Salzsäuregas:	
	Menge des verarbeiteten Kilogr.	Gehalt an reinem Chlor- natrium		Kilogr.	Cubikmeter bei 15° C.
St. Roche les Amiens, Frankreich	2034	95 Proc.	1933	1200	960
Riale; Belgien 1844	6000	85 "	5100	3184	2550
Floreffe; Belgien 1854	4837	88,3 "	4270	2665	2130
Tennant in Glasgow; Grossbritannien	67200	93 "	62496	39000	31200
Hutchinson in Widness; "	60000	93 "	55800	34800	27850
Ungenannte Fabrik; "	23200	93 "	13463	13463	10770
89 verschiedene Fabriken 1865; Grossbritannien	855180	93 "	496260	496260	397000

In der That übertraf für lange Jahre die Menge der in den Sodafabriken auftretenden Salzsäure den auf dem geringen Bedürfniss des Handels, auf der Fabrikation von Chlorkalk, von doppeltkohlensaurem Natron, von chlorsaurem Kali beruhenden Bedarf bei weitem, und die unfreiwillige Ueberproduction lastete mit schwerem Druck auf den Fabriken. Um sich dieses lästigen Uebermaasses zu entledigen, blieb nichts übrig, als den unverkäuflichen Theil in die Luft gehen zu lassen, wie dies denn auch in grossem Maassstab geschah. Von den vier genannten belgischen Fabriken berechnete Schubarth — indem er die wirklich gewonnene Salzsäure von dem gesammten Betrag abzog, der in den Sulfatöfen nach der Theorie frei werden musste — den in die Luft gegangenen Antheil wie folgt:

Allgemeine
Bemerkung.

	Salzsäure, freigeworden aus 100 Gwthln. Kochsalz Gwthle.	Davon als flüchtige Salzsäure ge- wonnen Gwthle.	Folglich in die Luft gegangen	
			Gwthle.	Cubikmeter in 24 Stunden
Risle 1844	52,99	30,09	22,90	852
Floreffe 1854	54,69	38,00	16,69	114
Moustier	55,44	25,25	30,19	825
Annelais	54,90	31,38	23,52	607

Nach Angus Smith betrug in den englischen Fabriken früher die in Luft entwichene Salzsäure sehr gewöhnlich 16 Proc., in einigen Fällen bis 40 Proc. der gesammten entwickelten Menge. Nach einer Aufnahme von Fletcher entwich vor 1862 in 10 Fabriken des westlichen Districts von England wöchentlich die Salzsäure von 225 tons Salz, entsprechend 255 000 Kilogr. trockener Salzsäure. Die britischen Fabriken zusammen entliessen wöchentlich (1000 tons) über 1 Mill. Kilogr. oder über 800,000 Cubikmeter mindestens in die Luft.

Beim Entweichen des Salzsäuregases in die Luft ist dies keineswegs geneigt, etwa wie Kohlensäure sich durch Diffusion in der Atmosphäre zu verbreiten, ins Unmerkliche zu verdünnen und mit der Bewegung der Luft zu verschwinden. Bei der grossen Anziehung der Salzsäure zum Wasser wird sie vielmehr alsbald in Gestalt von einem sichtbaren Nebel niedergeschlagen, der bei seiner Schwere eine grosse Neigung besitzt, anstatt weiterer Verbreitung zu unterliegen, sich in kurzer Entfernung niederzusenken. Dieser Nebel wird ebensowenig durch blosse Abkühlung niedergeschlagen, wohl aber lässt er sich durch eine Art Filtration, d. h. Durchleiten der Luft durch Schichten von Koke etc. mit engen Zwischenräumen zurückhalten. Bei feuchtem Wetter erzeugt eine Einmischung von 3 Thln. Salzsäuregas in 100 000 Thln. Luft noch sichtbare Nebel und deutlichen Geruch (A. Smith). Die Fabriken sind daher mehr oder weniger von Wolken solcher sauren Nebel umgeben, die vorzugsweise in der Richtung des herrschenden Windes, aber langsam und träge abziehen. In der Entfernung von 200 bis 1000 Meter von der Fabrik zu Dieuze in Frankreich enthielt der Thau aus aufgenommener Salzsäure entstandene Chlormetalle (Braconnot und Simonin); der Geruch war im Abstand von einigen Kilometern noch wahrnehmbar. Die sauren Dämpfe üben eine nachtheilige Wirkung auf eine Umgebung von wenigstens 600 und bis auf 2000 Meter im Umkreis, je nach der herrschenden Windrichtung (Schubarth). Die Schädlichkeit erstreckt sich mehr auf die leblose Natur

und das Pflanzenreich, als auf die Gesundheit der Arbeiter und Umwohner. Die anfangs unbedeutenden Reizungen der Athemwege, namentlich der Bronchien, verschwinden alsbald mit der Gewohnheit, ohne bleibende Uebel zu hinterlassen. Die Sterblichkeit der Gegend z. B. der vier belgischen Fabriken, von denen Schubarth berichtet, hat sich seit dem Bestehen derselben im Durchschnitt verbessert, nirgends erheblich verschlimmert. Cholera und Typhus scheinen sogar weniger vorzukommen als ausserhalb der Fabrikgegend. — Anders ist die Wirkung auf die Vegetation, namentlich für Hochgewächse. Die herrschende Windrichtung zeichnet sich oft genug durch einen Strich von schwarzen verdorrten Bäumen aus; niedere Gewächse leiden weniger, am wenigsten Getreidearten, schon mehr Ernten von Blattgewächsen und der Gartenbau. Die Belästigung durch die Salzsäurenebel wird wesentlich dadurch vermehrt, dass in der mit Säure geschwängerten Atmosphäre metallene, besonders eiserne Gegenstände und Geräthe, Schlösser, Fensterbeschläge, Nägel, Bänder, Dachrinnen u. s. w. unaufhaltsam rosten und selbst Mauern und Wände der Gebäude nicht unangegriffen bleiben. -

Die genannten Uebelstände in der Umgebung der Sodafabriken sind indessen dem entweichenden Salzsäuregas nicht ausschliesslich zuzuschreiben, vielmehr hat die schweflige Säure, die aus den Kiesöfen, aus den verwitternden Sodarückständen und dergleichen entweicht, einen unverkennbaren Antheil daran. Immerhin waren die Sodafabriken im Ganzen, der Sulfatbetrieb aber in erster Linie, eine Quelle grosser Belästigung für die Umgebung, die umgekehrt für die Fabriken wieder zu zahllosen Misshelligkeiten, gerichtlichen Klagen, Einbusse durch Entschädigung und Plackereien aller Art den Anlass gab. Eine Zeitlang hatte man sich der Meinung hingegeben, dass die Salzsäure, wenn in höheren Luftschichten ausströmend, in diesen diffundire und in unmerklicher Verdünnung fortgeführt werde. Man scheute, von dieser Voraussetzung ausgehend, die Kosten nicht und gab den Kaminen, die die Gase mit der Salzsäure aus den Sulfatöfen abführte, ungeheure Höhen. Eine solche von 70 Meter ist noch gewöhnlich; von den beiden berühmt gewordenen Schornsteinen der britischen Fabriken misst der der früheren Fabrik von Muspratt bei Newton 128 Meter, der von Tennant in Glasgow 133 Meter (so viel wie der Stephansthurm in Wien) bei 12,6 Meter unterem und 3,6 Meter oberem Durchmesser. Der Erfolg entsprach keineswegs der Voraussetzung, auch bei den höchsten Schornsteinen bildeten die sauren Dämpfe, statt sich in der Luft zu verlieren, sofort nach dem Austritt einen langen dichten Nebelschleier, der sich nach wie vor, nur in grösserer Entfernung, zu Boden senkte.

In der letzten Zeit hat das absichtliche Entweichenlassen von Salzsäure in bis dahin üblicher Weise sein Ende erreicht und man sucht sie, so weit als praktisch thunlich, vollständig zu verdichten. Zu dieser wichtigen Wendung haben verschiedene Umstände beigetragen. Zunächst sind neue und sehr ergiebige Verbrauchsquellen der Salzsäure aufgetaucht,

Allgemeine
Bemerkung.

z. B. metallurgische Processe auf nassem Wege (namentlich des Kupfers), Wiederbeleben der Knochenkohle in der Zuckerfabrikation, Verwandlung der Knochen in Superphosphat u. s. w. Ferner ist durch die Einführung der Guttaperchaflaschen zum Versenden ungleich mehr Sicherheit und Bequemlichkeit, also auch Billigkeit der Fracht eingetreten; es wurde möglich, dort, wo die Guttaperchaflaschen eingeführt sind, die Salzsäure auf einen beträchtlich erweiterten Umkreis abzusetzen. Endlich hat man angefangen und zwar in England (Alkali act vom 28. Juli 1863) gesetzliche Bestimmungen ergehen zu lassen, wonach nicht mehr als 5 Procent der entwickelten Salzsäure unverdichtet entweichen dürfen. Schon im Jahr 1864 war in Folge davon der höchste Betrag an unverdichtet entwichener Salzsäure sämtlicher Fabriken des Königreichs unter 5 Proc. gesunken. Die gesetzliche Controle fand nämlich nach dem ersten Jahr die Verdichtung ganz vollständig in . . . 21 Fabriken bis auf einen Verlust an unverdichteter

Säure zwischen 0 und 1 Proc. in 22 „
bis auf einen Verlust an unverdichteter

Säure zwischen 1 und 2 „ „ 7 „
bis auf einen Verlust an unverdichteter

Säure zwischen 2 und 4,55 „ „ 12 „
Im Gesamtdurchschnitt sämtlicher britischen Fabriken entgingen der Verdichtung nicht mehr als 0,94 Proc., entsprechend etwas über 43 000 Kilogr. trockenes Salzsäuregas. Wenn danach etwa 99 Proc. zur Verdichtung gebracht werden, so ist selbstverständlich nicht ebensoviel verworthen, sondern ein Theil nur verdichtet, um dem Gesetz zu genügen und ihn unschädlich zu machen.

Die Verdichtung der Salzsäure, wie sie auch ausgeführt werden mag, läuft stets auf eine Aufsaugung des Gases durch Wasser hinaus, also auf Umwandlung der gasförmigen in wässerige Salzsäure. Nun nimmt das Wasser (normalen Barometerstand vorausgesetzt) bei 0° C. 500 Volum, bei 15° C. 475 Volum Salzsäuregas auf. In letzterem Fall entsteht eine Säure, welche in 100 Thln. enthält: 43 Proc. Chlorwasserstoff und 57 Proc. Wasser. In den Fabriken bringt man die Sättigung der stärksten Säure nur auf 30 bis 32 Proc. oder 20° bis 21° B. Um alle Salzsäure aus 100 Kilogr. Salz in wässerige Säure von dieser Stärke zu verwandeln, würden demnach 133 bis 146 Liter Wasser nöthig sein. In der Ausübung, wo man wie gesagt niemals ganz gesättigte, oft genug aber neben der starken Säure auch noch ganz schwache Säure zu erzeugen gezwungen ist, bedarf man weit mehr und pflegt 280 bis 300 Litre zu rechnen.

Es bestehen dreierlei Arten von Vorrichtungen in der gegenwärtigen Fabrikpraxis zum Auffangen der Salzsäure: Wasserbehälter mit Circulation für das Salzsäuregas, die Woulff'schen Flaschen, endlich die Verdichtungsthürme.

Die grossen Wasserbehälter sind am frühesten, schon vor mehr als 50 Jahren gebraucht worden, sind aber heutzutage, bis auf sehr verein-

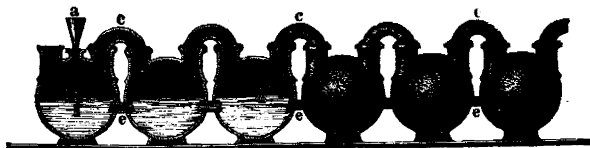
zelte Fälle in England, so gut wie verschwunden. Sie waren von bedeutender Ausdehnung, bis gegen 4000 Cubikmeter, dabei von grosser Oberfläche bei seichter Tiefe, zur Hälfte mit Wasser gefüllt, der Raum über dem Wasser für den Durchgang der Salzsäure. Um diese mit der Oberfläche des Wassers in möglichst ausgedehnte Berührung zu bringen, theilt man die Behälter durch Zwischenwände in Gassen oder Züge. Die Zwischenwände gingen von der Decke bis unter den Wasserspiegel, aber nicht bis auf den Boden, so dass zwar die Flüssigkeit aller Abtheilungen in freier Verbindung stand, die Gase mit der Salzsäure jedoch gezwungen waren, durch die Abtheilungen hin und her zu gehen. — Diese Behälter gaben nur einen leidlichen Erfolg für die wenig oder nicht mit Luft gemischten Salzsäuregase der Schalen, zeigten sich aber im übrigen von unvollkommener Wirkung und nahmen ungebührlich viel Platz weg.

Der geringe Erfolg der beschriebenen Wasserbehälter ist zum grossen Theil in ihrem Widerspruch mit dem heutzutage für das Auffangen der Salzsäure allgemein gültigen Grundsatz zu suchen, stets die aus den Ofen kommende Salzsäure zuerst mit der concentrirtesten Flüssigkeit zusammenzubringen, und umgekehrt, im Sinn einer methodischen Sättigung. Es liegt auf der Hand, dass mit dieser methodischen Behandlung zugleich möglichst vollständige Aufsaugung bei geringster Verdünnung, also zugleich die Gewinnung möglichst concentrirter Säure erreichbar ist.

Von diesem Grundsatz geht man auch bei der Anwendung der Woulffschen Flaschen (bombonnes) aus. Sie sind von Steingut, mit zwei Hälsen versehen und durch Knieröhre zu Reihen oder Strängen mit einander verbunden. Durch diese Stränge ziehen die Gase mit der Salzsäure vom Ofen ab, zugleich fliesst die Säure in der den Gasen entgegengesetzten Richtung von Flasche zu Flasche. In die erste Flasche lässt man in regeltem Strom Wasser einfliessen, durch Verbindungsrohren im Bauche der Flasche zieht dies in die zweite und ebenso in die folgenden Flaschen, in entgegengesetzter Richtung mit den vom Ofen kommenden Gasen ab. Das Ueberfliessen der Säure von einer Flasche zur andern bewerkstelligt man entweder durch Aufstellen der Stränge auf eine geneigte Bühne, oder durch Verbindung der Flaschen unter sich mit Hebern, oder man überlässt es endlich dem natürlichen Zufluss am einen Ende und Abfluss der Säure am entgegengesetzten Ende des Stranges. Die Fig. 128

Woulffsche
Flaschen.

Fig. 128.



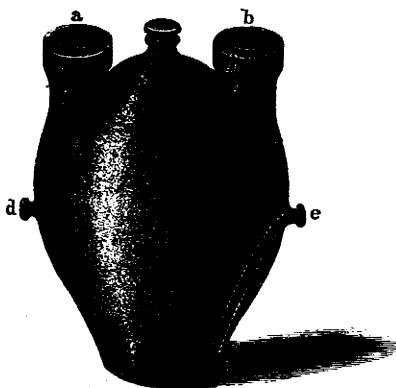
Woulff'sche
Flaschen.

giebt ein Bild eines solchen Stranges mit der Verbindung der einzelnen Theile: *a* Trichterrohr zum Einfüllen des Wassers, *cc* verbindende Knie-
röhren für den Gasstrom, *ee* Verbindungsröhren für den Flüssigkeits-
strom.

Die Stränge sind nicht wohl unter 18 bis 20, meist aus 30 bis 60, zuweilen bis gegen 70 Flaschen zusammengesetzt.

Ein wichtiger Punkt dieser wie der ähnlichen Einrichtungen ist der, dass die Säure von selbst von einer Flasche zur andern fliesst, ohne dass man nöthig hat die Flaschen zu öffnen. Der ganze Strang bleibt unverändert auf lange Dauer stehen, wenn die Flaschen einmal aufgestellt, die Röhren eingesetzt und verkittet sind. Ausser Nachbesserung der Kittfugen und etwaigem Auswechseln gerissener oder zerbrochener Stücke verursacht er keine Arbeit. Damit ist der weitere Vortheil einer allmählich zunehmenden Sättigung der den Gasen entgegenströmenden Säuren verbunden, so dass man am Ende des Stranges aus den letzten Flaschen immer concentrirte Säure ablassen kann. Ein Umstand liegt jedoch in abgebildeter Vorkehrung, der abschwächend auf die stetige Verstärkung der Säure wirkt. In den einzelnen Flaschen findet die Aufnahme von Salzsäure natürlich von der Oberfläche aus statt; die daselbst entstandene stärkere Säure ist aber schwerer und sinkt deshalb nach unten und sammelt sich zum grössten Theil am Boden. Es ist daher ungleich zweckmässiger, wie dies jetzt überall zu geschehen pflegt, die Flüssigkeit immer vom Boden der vorhergehenden Flasche in die nächste Flasche abzuführen, aber dort in die Nähe der Oberfläche ausfliessen zu lassen. Die

Fig. 129.



Cascade-
flaschen.

dazu dienende Anordnung ist aus Fig. 129 zu ersehen, die zugleich die Form der Flaschenhalse mit dem ringförmigen Nuthen zum Einsetzen der Knieröhren zeigt. Von dem kleinen Ansatz *e* für die Kautschukröhre geht im Innern der Flasche ein (oft mit der Wand verbundenes) Rohr *f* bis zum Boden.

Eine übrigens nicht sehr praktische und darum wenig übliche Abänderung sind die sogenannten „*Cascadeflaschen*“. Sie sind oben mit einem mit Kitt zu dichtenden Deckel versehen, durch

welchen ein Weidenkorb oder ein durchbrochener Trichter von Steinzeug eingehängt wird. Dieser Trichter ist mit Kokes gefüllt, über welche ein dünner, durch ein besonderes Rohr eingeführter, mehrfach getheilter Wasserstrahl sprüht. Das Salzsäuregas nahm seinen Weg um die Trichter herum. Diesen Cascadeflaschen liegt ein ähnlicher Gedanken zu

Grunde wie den nachher zu beschreibenden Thürmen, aber die Ausführung giebt wenig Gewähr des Erfolgs bei grosser Umständlichkeit. Man pflegt, wo man sie anwendet, zwei bis vier Cascadeflaschen ans Ende der Stränge zu stellen. — Gelangen die salzsäureführenden Gase zu warm in die Flaschen und sind diese in der Art ihrer Aufstellung im Freien der Zugluft oder dem Regen ausgesetzt, so reissen sie gern. So fand man in einer belgischen Fabrik unter 203 dienstthuenden Flaschen 49 gesprungene.

Man pflegt an einigen Orten in den ersten Flaschen, in welche die Salzsäure eintritt, blosses Wasser zu halten; es dient zunächst zur Kühlung, dann aber auch zur Schwägerung des Salzsäuregases mit Wasserdampf, wodurch seine Aufsaugung in die folgenden Flaschen wesentlich befördert wird.

Ein Fortschritt von grosser Tragweite waren die 1836 von Gossage eingeführten Thürme zum Auffangen der Salzsäure. Der Grundgedanke ist, dem salzsäureführenden Gasstrom einen sehr zertheilten Strom von Wasser entgegenzuführen. In einer Säule von gröblich zerkleinerten Stoffen (Koke u. s. w.) rinnt das von oben einfliessende Wasser zu Tropfen und dünnen Strahlen zertheilt herab, während der Gasstrom durch die Zwischenräume aufsteigend in ausgedehnteste Berührung mit der herab-rinnenden Flüssigkeit kommt. Zugleich werden die sich bildenden Nebel von Salzsäure durch die filterartige Wirkung des geschichteten Materials zurückgehalten.

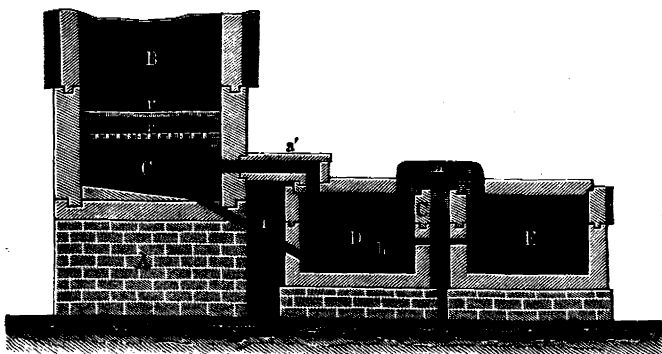
Die Salzsäurethürme.

Bei der Errichtung der Thürme ist die erste Frage die nach einem säurefesten Material für die inneren Theile. In England hat man einen sehr geeigneten in grossen und schlichten Platten von wenigen Zollen Stärke brechenden Sandstein mit kieseligem Bindemittel. Bei dem Bau des eigentlichen Thurms kommen grosse Platten der Art, so breit wie die Seite des Thurms, hochkant, mit Falzen zum besseren Verkitten, aufeinander zu stehen und werden von aussen mit Klammern verbunden. So vom Fundament bis zur ganzen Höhe. Da jedoch ein Gebäude der Art keine Stabilität haben kann, so wird in geringem Abstand ein Mantel von gewöhnlichen gebrannten Steinen aufgeführt und der Sandsteinbau damit verankert. Wo man nur gewöhnlich brechenden Sandstein hat, baut man die Thürme ohne Mantel aus Platten von der nöthigen Stärke, unten etwa 12 Zoll, auf alle 10 Fuss Höhe um 1 Zoll abnehmend zur Erleichterung des oberen Theils. Die Platten werden in heissem Theer behandelt, bis sie damit vollkommen getränkt sind; es kommt vor bei ungeschickter Behandlung, dass in der Folge die Säure und das Wasser unter den Theer dringt, diesen von den Steinen abhebt und auf die Füllung des Thurms fortschwemmt, wodurch Unordnungen entstehen. Man verbindet die Platten ebenfalls hochkant, aber auf Nuth und Feder, die Fugen mit einem Mörtel aus Thon und Theer gedichtet. Um dem Bau mehr Zusammenhalt im Ganzen zu geben, lässt man die Platte abwechselnd über die Breite des Thurms überstehen und mittelst Einschnitten über

die beiden nächst unteren gegenüberstehenden übergreifen. In einem Abstand von 2 bis 3 Fuss über dem Boden liegt ein Rost, auf welchem das einzuschichtende Material aufruft. Von oben ist der Thurm mit einer Sandsteinplatte geschlossen und mit den nöthigen Vorrichtungen für den Wasserzufluss und den Abzug der Gase versehen. Sehr zweckmässig und gewöhnlich sind zur Seite des Thurms grosse Tröge von Sandstein angebracht, in welche die concentrirteste Säure aus dem Thurme sich sammelt, mit dem frisch zuströmenden Salzsäuregas zuerst in Berührung kommt und möglichste Sättigung erreicht.

Das Einzelne dieser Construction ist aus der Fig. 130 näher ersicht-

Fig. 130.



lich: *A* Fundament des Thurms; *B* unterer Theil des eigentlichen Thurms aus Sandsteinplatten; *r, r* zwei Rosten auf denen das eingeschichtete Material ruht; *C* Raum unterhalb derselben, worin sich die gebildete wässerige Säure sammelt; *i* Abzugsrohr für dieselbe nach dem Kasten *D*; *b* Rohr zur Ueberführung der Säure vom Boden des Kastens *D* in den Kasten *E*; die gasförmige Salzsäure gelangt von dem Sulfatofen zuerst in den Kasten *E*, geht durch das Rohr *a* in den Kasten *D* und von da durch *a'* unter den Rost des Thurmes.

Erforderlichen Falls baut man die Thürme auch aus gebrannten mit Theer getränkten Steinen, statt Mörtel dient der oben erwähnte Cement von Theer mit Thon.

Bei der geringen Grundfläche bieten die Thürme dem Druck des Windes keinen grossen Widerstand. Es ist darum rathsam, sie durch Gerüste und schräg anliegende Flossbäume zu stützen.

Zur Füllung des Thurms dienen am gewöhnlichsten und zweckmässigsten gut ausgebrannte Kokes. Dabei ist es nicht ganz leicht die rechte Beschaffenheit zu treffen. Sie sollen möglichst porös sein, aber doch nicht mürbe, sondern von hinreichender Tragkraft, um in den unteren Schichten dem Druck der oberen zu widerstehen. Zu grosse Stücke sind geneigt stellenweise einzubrechen und Ungleichheiten zu erzeugen

und wirken nicht genug auf Zertheilung des Wassers und Gases. Zu kleine Stücke hindern zu viel den Durchgang des Wassers und den Zug. Endlich ist eine regelmässige sorgfältige Einschichtung von Wichtigkeit; ungleiche Schichtung und ungleichmässige Dichte der Packung ist die gewöhnlichste Ursache eines unregelmässigen einseitigen Gangs. Im ersten Anfang geben die Kokes etwas organische und Aschenbestandtheile an die Säure ab; dies hört jedoch alsbald und völlig auf.

Die Salz-
säure-
thürme.

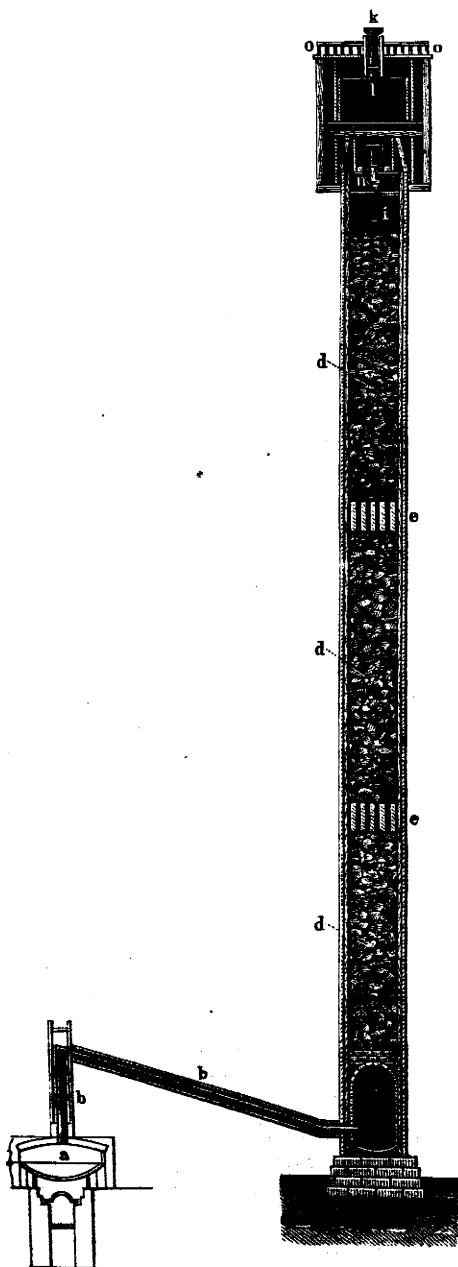
Neben den Kokes hat man zur Füllung auch feuerfeste Steine aus Thon, welche für diese Anwendung namentlich gut gebrannt sein sollen. Man schichtet sie hochkantig mit gleichen nicht zu weiten Zwischenräumen auf. Oft füllt man den unteren Theil der Thürme mit solchen Steinen, den oberen mit Koke, soweit man der Tragkraft der letzteren misstraut. Feuerfeste Steine eignen sich besonders dann, wenn das salzsäure Gas mit viel Feuergasen gemischt ist; bei geringer Porosität im Vergleich mit Koke bieten sie weitere Zwischenräume, die sich nicht verlegen. Collier wendet statt gewöhnlicher Steine grössere würfelförmige Blöcke von feuerfestem Thon an mit einer Anzahl runder Löcher, etwa wie ein Bündel Thonröhren. Indem er diese Steine beim Einschichten etwas gegeneinander versetzt, so dass die Löcher gegeneinander verschoben nur theilweise aufeinander passen, erhält er weniger gerade gestreckte, aber für die Aufsaugung des Salzsäuregases geeignetere Zwischenräume. — Endlich sind als Füllungsmaterial Steinzeugkruken oder Töpfe zur Anwendung gekommen.

Den nöthigen Zug erhalten die Thürme zu einem gewissen Theil durch die Verdichtung der Salzsäure selbst; zur Vervollständigung genügt gewöhnlich ein Aufsatz von einigen Fuss Thonröhren auf die Decke, wenigstens zur Verdichtung der aus den Schalen kommenden Gase. Hängen die Thürme mit Flammöfen zum Calciniren des Sulfats zusammen, so wird eine Verbindung mit dem Fabrikschornstein erforderlich. Dabei ist jedoch wohl im Auge zu behalten, dass die Aufsaugung der Salzsäure immerhin eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, mithin eine zu grosse Zuggeschwindigkeit der Verdichtung empfindlichst schaden, ja die Wirkung eines sonst bestens eingerichteten Thurms in Frage stellen kann. Zur Versorgung mit Wasser ist zuweilen eine stetige Speisung vorhanden, durch unmittelbar eingeleitete Röhren; oder es sind auf den Gipfel des Thurms Wasserbehälter aufgesetzt, die von Zeit zu Zeit nachgefüllt werden. Regelmässige Zufuhr, namentlich auch die gehörige Vertheilung des Wassers über den Querschnitt, sind von grossem Einfluss, denn das Wasser ist allzugeneigt, statt den Weg über die ganze Fläche, nur durch einzelne bequeme Zwischenräume zu nehmen. Segner's Wasserrad oder ähnliche Vorrichtungen empfehlen sich.

Die gewöhnliche Form der Thürme ist das Viereck, die Weite $1\frac{1}{2}$ bis 2 Meter, die Höhe 9, 12, 18 Meter und darüber; es bestehen sogar Thürme von 38 Meter Höhe. Dies hängt zumeist davon ab, ob man die Salzsäure nur durch einen oder durch mehrere Thürme hintereinander gehen lässt.

Fig 131.

Die Salz-
säure-
thürme.

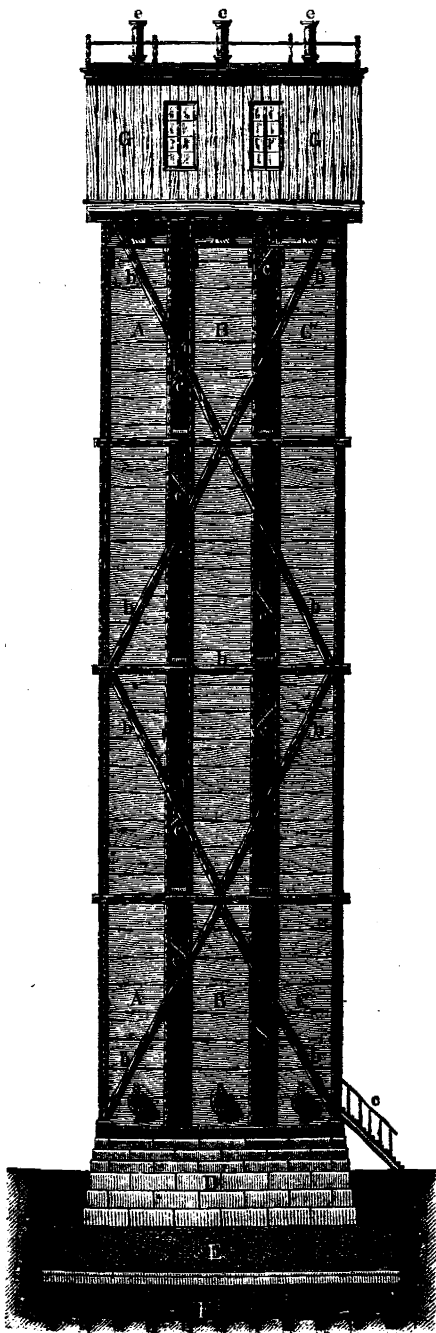


Im Allgemeinen ist die Verdichtung um so vollkommener, je grösser die Thürme sind. Es ist ein Uebelstand, dass die Spitze der Thürme zur Ersparung von Baukosten schwer oder gar nicht zugänglich ist, besonders auf deutschen Fabriken; in England ist durch den Einfluss der oben erwähnten gesetzlichen Bestimmungen besser gesorgt, wie unter anderen die folgenden Abbildungen von Thürmen aus den „Tyne Chemical Works“ von Allhusen zeigen, die dazu dienen mögen, ein Bild von dem Bau im Zusammenhang zu geben.

Fig. 131 und 132 stellen zwei verschiedene Thurmbauten der genannten Anstalt dar.

In dem Durchschnitt Fig. 131 ist *a* die Schale mit ihrer Feuerung, *b* die Röhrenfahrt von Steinzeug zur Ableitung der Salzsäure in den Raum *c* unter der Kokesäule *d, d, d*, die in den beiden oberen Dritteln der Höhe von den durchbrochenen Bögen *e, e* getragen wird; *i* ist eine seitwärts angebrachte Oeffnung zum Austritt der unverdichteten Gase in das Zugrohr *k*; *l* Wasserbehälter, dessen Inhalt durch ein Rohr auf die Wippe *n* fliesst, die sie über die Kokes ausgiesst; *o, o* Bühne um zu dem

Fig. 132.



Rohr *k* bei Untersuchung der auftretenden Gase zu gelangen. Die Weite des Thurms ist 1,5, die Höhe 30,3 Meter.

Die Salz-
säure-
thürme.

Fig. 132 stellt eine Gruppe von sechs im Rechteck zusammengebauten Thürmen vor, von denen in der abgebildeten Ansicht drei, *A, B, C*, nebeneinander stehen. *D* Fundament mit der Unterfüllung *E* und dem Rost *F*; *a, a, a* die Steinzeugröhren für den Eintritt des Gases. Die Thürme sind im Einzelnen verschalt, aber ausserdem durch eine besondere Zimmerung *b, b, b* unter einander verbunden. Zwischen den vorderen und hinteren drei Thürmen ist ein Zwischenraum für die Treppen *c, c, c*, auf welchen man zu der allen gemeinschaftlichen Kammer *G* gelangt; sie dient zur Ueberwachung des Ganges, Probiren der abziehenden Luft auf Salzsäure u. s. w. Der unverdichtete Theil der Gase entweicht durch die Zugröhren *e, e, e*. Die gesammte Höhe beträgt 38 Meter, wovon 4,7 Meter auf die Kammer *G* und 33,3 Meter auf die eigentlichen Thürme kommen; die einzelnen quadratischen Thürme haben 2,4 Meter Seite, der ganze Bau 8,3 Meter Breite und 6 Meter Tiefe.

Von den beschriebenen Vorrichtungen zum Auf-
fangen der Salzsäure be-

Thürme u.
Flaschen;
Zusammen-
stellung.

stehen in der heutigen Praxis die Thürme und die Stränge von Woulff'schen Flaschen nebeneinander fort. Die letzteren sind weniger kostspielig und einmal aufgestellt ohne viel Arbeit und Unterhaltungskosten zu gebrauchen, dabei für die Gewinnung der starken und reinen Säure bequem; dagegen für vollständige Aufsaugung der Salzsäure wenig geeignet, indem sie 15 bis 20 Proc. entweichen lassen. Die Thürme sind kostspielig im Bau, aber passender zur vollständigen Absorption; sie eignen sich mehr für die mit viel anderen Gasen gemischte Salzsäure, Woulff'sche Flaschen mehr für die viel weniger gemischten Gase der Schalen (Pfannen). Es werden eine Menge verschiedenartiger Zusammenstellungen beliebt, die sich ändern je nach den bedingenden Umständen, zu denen wesentlich folgende zu zählen sind:

Man verdichtet nur den grössern Theil der Salzsäure, und lässt einen gewissen Antheil entweichen; oder man verdichtet sie vollständig, sei es weil sie ganz zu verwerthen ist, sei es um den Polizeivorschriften zu genügen, wenn auch nur ein Theil verwerthbar ist. Oft ist der Absatz der Art, dass man neben der unreineren Säure auch sehr reine bedarf. In solchen Fällen nimmt man Rücksicht auf die Verschiedenheit, welche die salzsäureführenden Gase zeigen, je nachdem sie aus Schalen, aus Muffeln oder aus Flammöfen stammen. Wie schon S. 388 ff. näher begründet, entwickelt sich die Salzsäure in den Schalen und in den Muffeln viel weniger mit anderen Gasen gemischt, als aus den Flammöfen, wo sie alle Feuergase eingemengt enthält.

Die Thürme sind nicht immer mit den Trögen zur Verstärkung der Säure verbunden, oft aber mit mehreren, die dann wie die Woulff'schen Flaschen wirken. — Zuweilen bedient man sich eines einzelnen Thurms, durch welchen die Gase von unten nach oben strömen, zuweilen bringt man sie paarweise in Anwendung. In diesem Falle ist die Verbindung wieder zweierlei Art: entweder steigen die Gase in dem ersten auf- und in dem zweiten abwärts, oder die Spitze des ersten Thurms ist mit dem Fuss des zweiten durch eine abwärts geführte Röhrenleitung von Steinzeug verbunden und die Richtung des Gasstroms dann in beiden Thürmen von unten nach oben. Die letztere Verbindung ist weitaus vorzuziehen, weil alsdann die Gase in beiden Thürmen dem herabrinnenden Wasser entgegengehen. Werden die Gase im zweiten Thurme abwärts geleitet, so gehen sie natürlich in derselben Richtung wie das Wasser. Dadurch kann die Wirksamkeit nur sehr abgeschwächt werden und es ist vorgekommen, dass der Betrag an unverdichtet entweichender Salzsäure in Thürmen der letztern Einrichtung, mit deren Umkehrung von 20 auf 3 Proc. fiel. Lässt man durch die Verbindungsröhren einen Wasserstrahl von stärkerm Gefäll durchrinnen, so befördert dies den Zug aufs Lebhafteste.

Andere Verschiedenheiten in der Verdichtung der Salzsäure hängen mit der Gliederung der Oefen zusammen. In dieser Beziehung können die salzsäureführenden Gase aus der Schale und aus dem Calcinirraum vereinigt

Verdichtung
für Schale
u. Calcinir-
raum.

nach den gemeinschaftlichen Verdichtern geführt werden, oder Schale und Calcinirraum sind jedes mit einem besondern Verdichter verbunden. Letztere Verbindung gewährt den grossen Vortheil, dass aus dem verhältnissmässig viel besser verdichtbaren Gas der Schalen leichter concentrirte Säure erhalten wird, während die schwierigere Verdichtung auf die Gase des Calcinirraums eingeschränkt bleibt; zugleich erhält man die viel reinere Säure der Schale getrennt von der unreineren des Calcinirraums.

Am meisten empfiehlt sich getrennte Verdichtung für die Schale (Pfanne) mit Woulff'schen Flaschen und ein Thurm am Ende der Stränge; für die Muffel ein Thurm allein; sie empfiehlt sich nicht bloss für die Scheidung der reineren von der unreineren Säure und vollständigere Aufsaugung, sondern auch für die bessere Ueberwachung der mit den Oefen verbundenen Verdichtungsapparate. In England sind die Woulff'schen Flaschen nicht viel im Gebrauch, man bestreitet die Verdichtung meist mit den Thürmen allein und giebt auch dann einer getrennten Verdichtung für Schale und Calcinirraum den Vorzug, namentlich bei Betrieb mit Flammöfen statt Muffeln; oft lässt man zwei Thürme zusammen arbeiten, der erste (*condenser*) giebt gewöhnliche starke Säure, der zweite (*postcondenser*) eine ganz schwache Säure von 2° bis 3° B. (oder 2 bis 4 Proc. Säure, mitunter nur kaum sauer schmeckendes Wasser), die man entweder auf dem ersten Thurm statt Wasser verwendet oder auch weglaufen lässt; die Zahl der Thürme ist bis zu 24 in einer Fabrik.

Wie schon oben gesagt entweichen die Gase der Calcinirräume, namentlich wenn sie Flammöfen sind, im Vergleich zu denen der Schale mit einer hohen Temperatur, die die Aufsaugung der Salzsäure erschwert, wenn vor dem Eintritt in die Verdichter keine gehörige Abkühlung stattfindet. Es sind zweierlei Mittel und Wege, auf welchen die Gase abgekühlt werden: die Leitung aus Steinzeugröhren, welche die Gase zu den Verdichtern führen, und aus diesem Grunde immer von einer gewissen Länge sein müssen; ferner die mit den Thürmen verbundenen Tröge. In den Fabriken am Tyne ergab sich der grösste Abstand der Verdichter von den Pfannen = 183 Meter, von den Calciniröfen = 83 Meter (A. Smith), während bei der viel höhern Temperatur der Gase des Calcinirraums eher das umgekehrte Verhältniss sein sollte. Der Rauminhalt der für die Abkühlung wirksamen Leitungen (Röhren und Fuchse) wechselte zwischen 17 und 131 Cubikmeter; auf 1 Centner Salz in 24 Stunden berechnet, zwischen 53 und 2000 Cubikdecimeter. Diese grossen Schwankungen allein beweisen, dass man dem wichtigen Punkt der Abkühlung nicht allseitig die Beachtung angedeihen lässt, die er verdient. Es ist sogar vorgekommen, dass die Kokes der Thürme durch übergrosse Hitze der eingeleiteten Gase in Brand geriethen.

Aehnliches lässt sich über die räumliche Ausdehnung der Verdichtungsapparate sagen. In den Tynefabriken schwankte sie für jeden Centner in einer Stunde zersetzten Salzes zwischen 0,23 und 3,40 Cubikmeter, der grösste absolute Betrag war 928 Cubikmeter. Dass geräumige Ver-

Abkühlung
des Salz-
säuregases.

Raum-
inhalt der
Verdichter.

dicter ungleich besser arbeiten als kleine, steht ausser Zweifel. Die Statistik der britischen Fabriken ergab in der Beziehung unter Anderm Folgendes:

	Schottland u. Irland Cubikm.	Mittlerer District Cubikm.	Westlich. District Cubikm.	Oestlicher District Cubikm.
Inhalt der Verdichter auf 1 Centner Salz in 24 Stunden	1,048	0,779	0,637	0,489
Unverdichtet entwichene Salzsäure, Procent	0,10	1,21	0,22	5,6

Mangelhafte Wasserzufuhr ist ein Fehler, der ohnehin nicht selten, mit zu geringer räumlicher Ausdehnung am öftesten Hand in Hand geht.

Verdichter
mit Kalk,
Baryt etc.

Die Schwierigkeit der Verdichtung der Salzsäure mit blossem Wasser hat manche Fabrikanten veranlasst, Agentien zu Hülfe zu nehmen, welche die Säure chemisch binden. Hierher gehört das Verfahren, die salzsäurehaltigen Gase vor ihrem Austritt aus den Thürmen ins Freie durch mit Kalksteine gefüllte Kanäle zu leiten, wie in einigen englischen Fabriken. Zu St. Roche les Amiens fügte man an die Stränge der Woulff'schen Flaschen einige mit Kalkwasser gefüllte. Kuhlmann wendet statt dessen in den hintersten Flaschen gepulverten mit Wasser angemachten Witherit (natürlichen kohlensauen Baryt) an; dieses Mineral löst sich allmählig auf und die Auflösungen werden dann auf Chlorbarium als Nebenproduct verarbeitet.

Ausfällen d.
Schwefel-
säure.

Zur Befreiung von Schwefelsäure, soweit dies von den Abnehmern verlangt wird und die getrennte Verdichtung (S. 388) die Salzsäure nicht hinreichend rein liefert, pflegt man jene auch auszufällen. Chlorcalcium, dessen man sich hin und wieder bedient, ist weniger geeignet, weil der entstehende schwefelsaure Kalk noch zu löslich ist und ein Gehalt an diesem Salz (bei der Reinigung der Knochenkohle z. B.) nicht willkommen ist. Vorzüglicher ist Chlorbarium, wobei man jedoch die bekannte Thatsache beachten muss, dass dieses in concentrirter Säure sehr schwer, aber in verdünnter leicht löslich ist.

Die käufliche Salzsäure enthält häufig schweflige Säure, auch wohl etwas Chlor und namentlich Arsenik, als arsenige Säure; letztere in grösserer Menge seit der Einführung des Kiesbetriebs in der Schwefelsäurefabrikation, also der Anwendung arsenhaltiger Schwefelsäure zum Sulfatbetrieb. In 1 Kilogramm käuflicher Salzsäure verschiedener Sorten fanden:

Filhol und Lacassin			Glénard	Arsengehalt und schwefel- lige Säure.
erste Sorte	zweite Sorte	dritte Sorte	zwei Sorten	
1,020	2,0225	5,007	2,500	
Gramm arsenige Säure.			Gramm arsenige Säure.	

Die von Domonte vorgeschlagene Entfernung von schwefliger Säure und Chlor mittelst Durchleiten von Kohlensäure hat sich nicht bewährt (Bolley). Nach Houzeau soll man das Arsen in schwacher Salzsäure durch Eindampfen auf $\frac{2}{3}$ des anfänglichen Volums beseitigen; er entweiche dann vollständig als flüchtiges Chlorarsen (As_2Cl_3); starke Salzsäure soll man zu dem gleichen Zweck mit Zusatz von chlorsaurem Kali rectificiren und den Dampf durch Kupferspäne gehen lassen. Die arsenige Säure verwandelt sich in die nichtflüchtige Arsensäure, während etwas Chlor frei und vom metallischen Kupfer zurückgehalten wird.

Sodafabrikation nach Leblanc's Process.

Schon in der Geschichte der Sodafabrikation (S. 376 ff.) ist ausgesprochen, dass der Process von Leblanc zur Zeit der allein herrschende und von keinem der bis dahin aufgetauchten zahlreichen Vorschläge verdrängt ist. Der wesentlichste Theil von Leblanc's Process besteht im Zusammenschmelzen von Sulfat, kohlensaurem Kalk und Kohle, zum Zweck der Umsetzung des schwefelsauren in kohlensaures Natron und in alkalische Natronverbindungen überhaupt. Dabei handelt es sich vor Allem um richtige Wahl dieser Materialien.

Was das Sulfat anbelangt, so kommt dies in dem Zustande zur Anwendung wie es aus den Calcinirräumen der Sulfatöfen (S. 395) hervorgeht, als trocknes ausgeglühtes Salz. Insofern dieses in der Form eines Krystallmehls erhalten wird, ist eine weitere Zerkleinerung nicht erforderlich. Seine Brauchbarkeit zu Soda ist wesentlich von dem verarbeiteten Kochsalze bedingt. Vorausgesetzt, dass dieses hinreichend rein war, kann es überschüssiges Chlornatrium enthalten, welches unverändert durch den Schmelzprocess durchläuft, auch doppeltchwefelsaures Natron und Eisenverbindungen, welche beide als nachtheilig zu vermeiden sind.

Material:
Sulfat;

Was den Kalk betrifft, so hat man kein anderes Material, als die Kalk; natürlich vorkommenden Kalksteine, dabei sind jedoch die Beimengungen zu beachten, von denen sie kaum jemals ganz frei sind. Ein Gehalt an organischen Substanzen (bituminösen Theilen), die Ursache der schwarzen, blauen etc. Farbe der Kalksteine ist ohne Nachtheil, da diese Stoffe beim Schmelzen wie Kohle wirken. Zu vermeiden ist ein höherer Gehalt an Bittererde (also Dolomite und dolomitartiger Kalk), namentlich auch von Eisenoxyd, welches in die Soda übergeht. Am nachtheiligsten ist aber ein Gehalt an kieseligen und thonigen Beimengungen, wie solche die mei-

sten Kalke beim Auflösen in verdünnter Säure hinterlassen. Diese Beimengungen werden im Schmelzen von der entstandenen Soda aufgeschlossen, und bilden zusammengesetzte Silicate von Erdbasen mit Natron, deren Gehalt an letzterm verloren geht. Es sind daher soweit als thunlich Kalke zu wählen, welche nach dem Brennen mit Wasser sich lebhaft löschen, fetten gelöschten Kalk geben und beim Auflösen in verdünnter Säure möglichst wenig unverbrennlichen Rückstand lassen. Die reinsten Kalke, Urkalke und Marmorarten, stehen selten zu Gebote; man ist daher in der Regel genöthigt, mit weniger reinen Arten vorlieb zu nehmen. Im Norden von England (Lancashire) hat man ein treffliches Material in den Belemniten und Feuersteinen führenden Kalken der Kreide; die letzten Einschlüsse, aus Kieselerde bestehend, werden ausgehalten, nicht so die aus kohlensaurem Kalk bestehenden Belemniten. In einem in den Fabriken von Newcastle am Tyne gebrauchten Kalksteine fand Th. Richardson:

Kalk	55,20	Uebertrag	97,79
Bittererde	Spur	Thonerde und Eisenoxyd	0,68
Kohlensäure	42,30	Sand	2,08
Schwefelsäure	0,29	Wasser	0,30
Chlornatrium	Spur		
	<hr/>		<hr/>
	97,79		100,85

der Kalkstein bestand mithin aus über 96 Procent kohlensaurem Kalk.

Material. Zuweilen findet man brauchbare Kalke als mulmige Tuffe. Feste Kalksteine müssen zerkleinert werden. Man mahlt und pocht sie entweder zu Pulver, wie auf dem Continent gewöhnlich, oder begnügt sich, wie die englischen Fabriken, sie in nussgrosse Stücke zu zerschlagen. Früher geschah dies durch Pochjungen von Hand, jetzt besser und zweckmässiger mit Dampfhämmern. Gepulverter Kalk lässt sich natürlich in niger mit den übrigen Zusätzen mengen, als in Stücke zerschlagener, doch ist der Unterschied insofern nicht von grossem Belang, als bei der Arbeit im Schmelzofen zuerst das Sulfat schmilzt, und schmelzendes Sulfat (wie Alkalisalze überhaupt im glühenden Fluss) Kalkstein ungemein rasch und leicht auflöst. Allerdings gewahrt man in der geschmolzenen Soda aus solchem Material immer einzelne Brocken von unverändertem Kalkstein.

Kohle. Die ursprünglich von Leblanc herrührende Vorschrift zu Soda schreibt Holzkohle vor. Da diese jedoch lediglich in ihrer Eigenschaft als Reductionsmittel wirksam ist, so ist jeder ähnliche Stoff, wie Steinkohle, Koke, Braunkohle, Torf, Sägespäne, Pech u. s. w., vorbehaltlich genügender Reinheit, von gleicher Brauchbarkeit. In der That erhielt Kolb, bei in dieser Richtung angestellten vergleichenden Versuchen im Grossen, also unter sonst gleichen Bedingungen, durch Schmelzen von 106 Gwthln. Sulfat und 101 Gwthln. Kreide mit dem erforderlichen Zusatz von:

	Gwthle. rohe Soda		Kohlens. Natron
Koke	163	zu 36 ⁰ u. daraus alkalische Natronsalze entspr.	69,0
Holzkohle	165	" 40 ⁰ " " " " " "	71,8
Sägespäne	159	" 38 ⁰ " " " " " "	65,5
Theer	158	" 40 ⁰ " " " " " "	69,7
Torf	164	" 39 ⁰ " " " " " "	67,6
Fette Steinkohle	162	" 36 ⁰ " " " " " "	71,0

also Resultate, die in Gewicht und Gehalt nicht mehr von einander abweichen, als verschiedene Schmelzen mit ein und demselben Reductionsmittel zu thun pflegen.

Bei dem Sodaschmelzen im Grossen bedient man sich daher als Reductionsmittel immer des Brennstoffs, der für den Betrieb der Fabrikfeuerung überhaupt gegeben ist, in England, Belgien, auch vielfach auf dem Continent der Steinkohlen, in Norddeutschland der Braunkohlen. Ein möglichst geringer Gehalt an Asche, die wie bei den Kalksteinen namentlich durch das Vorhandensein von Schwefel-Eisenverbindungen, Kieselerde und Silicaten schadet, muss die Richtschnur bei der Auswahl sein. Wo man sich der Steinkohle bedient, nimmt man Grubenklein, welches keiner weiteren Zerkleinerung bedarf; ebenso die mulmige Braunkohle. Unverkohlte Brennstoffe als Versatz gewähren den Vortheil, dass die in der Hitze entwickelten flüchtigen Producte zu Anfang des Schmelzens die Masse durchdringen und dadurch der Reduction am besten Vor Schub leisten. Richardson erhielt bei der Analyse einer beim Sodaschmelzen gebrauchten Kohle von Newcastle am Tyne:

Kohlenstoff	74,34	Uebertrag	90,88
Wasserstoff	4,96	Schwefel	1,39
Stickstoff	1,42	Asche	7,73
Sauerstoff	10,16		<hr/> 100,00
	<hr/> 90,88		

Im Allgemeinen ist es im Grossbetrieb nicht möglich, die Rohstoffe, namentlich Kalk und Kohle, so rein zu beschaffen als zu wünschen wäre; Verluste an Soda, sowie Unreinheit des Erzeugnisses sind die unvermeidlichen Folgen. An einigen Orten (z. B. in Dieuze) pflegt man dem schwankenden Gehalt der Rohstoffe an Feuchtigkeit, fremden Beimengungen etc. beim Zusammenmischen fortlaufend Rechnung zu tragen; gewöhnlich wird jedoch diese empfehlenswerthe Massregel unterlassen.

Das von Leblanc vorgeschriebene Verhältniss, in welchem die drei Rohstoffe zu Soda geschmolzen werden sollen, ist 100 Gwthle. Sulfat, 100 Gwthle. Kalkstein und 55 Gwthle. Holzkohle. Die heutige Praxis weicht davon vielfach und beträchtlich ab, wie aus folgender Zusammenstellung von Vorschriften praktischer Geltung aus verschiedenen Fabriken hervorgeht:

Vorschrit-
ten.

Vorschriften.

Nro.	Auf 100 Gewichtstheile Sulfat:		Nro.	Auf 100 Gewichtstheile Sulfat:	
	Gwthle. Kalk	Gwthle. Kohle		Gwthle. Kalk	Gwthle. Kohle
1	121	46,4	9	103	61,7
2	115	68	10	100	40,3
3	115	30 bis 35	11	100	37,7
4	110	50	12	97,5	55 bis 59
5	108	183	13	93,6	40,4
6	107,7	73	14	90,7	44,5
7	104,7	170,8	15	90,2	42,1
8	104	66,6	16	60	115

Nro. 1, 2 und 3 deutsche Fabrik, nach Stohmann. Nro. 4 nach Ure. Nro. 5 süddeutsche Fabrik. Nro. 6 nach Muspratt. Nro. 7 süddeutsche Fabrik. Nro. 8 nach Chandelon. Nro. 9 nach Brown, englische Fabrik. Nro. 10 nach Scheurer Kestner. Nro. 11 nach Kuhlmann. Nro. 12 nach Stohmann, Fabrik zu Jarrow bei South Shields in England. Nro. 13 nach Scheurer Kestner. Nro. 14 norddeutsche Fabrik. Nro. 15 und 16 nach Scheurer Kestner.

Sucht man die Vorschrift von Leblanc auf das nächste einfache Atomverhältniss zurückzuführen, so giebt dies 2 Atome schwefelsaures Natron auf 3 Atome kohlensauren Kalk; die obigen Vorschriften liegen zwischen 3,4 Atomen (No. 1) und 1,7 Atomen (No. 16) kohlensauren Kalk auf ebenso viel schwefelsaures Natron. Noch viel grösser sind die Abweichungen in Bezug auf den Zusatz von Kohle, wovon z. B. eine (No. 5) über fünfmal mehr vorschreibt als die andere (No. 3). Der Hauptzweck, neben der möglichst vollständigen Umwandlung des Sulfats ist dieser: eine Schmelze zu erzeugen, aus welcher sich die gebildeten alkalischen Natronsalze leicht ausziehen lassen, die Kalkverbindungen aber unlöslich zurückbleiben. Diesen Zweck erfüllen sämtliche angeführte Vorschriften und die Erfahrung hat gelehrt, dass ein gewisser Ueberschuss von Kalk und Kohle über das zur Umsetzung des Sulfats erforderliche Mass hinaus vortheilhaft und nothwendig, sowie dass dieser Ueberschuss für die Praxis ziemlich dehnbare Verhältnisse bietet. Dem Takte des Praktikers ist es eben überlassen, das Passende zu wählen, wobei ihn die zu erzielende Beschaffenheit der Schmelze (ihre Schmelzbarkeit, die Leichtigkeit mit der sie sich auslaugen lässt), sowie die Beschaffenheit der zu erzielenden Lauge (ihr Gehalt an kohlensaurem Natron, an Aetznatron, an Schwefelnatrium) leitet. In diesem Sinne ist namentlich zu beachten, dass ein grösserer Versatz mit Kalk strengflüssig, ein grösserer Betrag von Sulfat, namentlich ein grösserer Chlornatriumgehalt desselben, leichtflüssig macht. Wie sich

von selbst versteht kommt zugleich die Natur und Beschaffenheit der Materialien, ihre Reinheit oder Unreinheit in Betracht, ganz besonders bei der Kohle, wo sie am meisten wechselt. Bei der Kohle ist man noch weniger als beim Kalk an bestimmte Verhältnisse oder an enge Grenzen gebunden, insofern die Soda stets in offenem Flammfeuer geschmolzen wird, und der Brennstoff auf dem Feuerheerd und der als Reductionsmittel zugesetzte einander ergänzen. Bei einem starken Versatz der Mischung mit Kohle bedarf man weniger zur Heizung und umgekehrt; im ersten Falle wird die Schmelze lockerer und geschickter zum Auslaugen ausfallen, als im andern Falle. — Alle diese Umstände zusammengenommen machen die grosse Mannichfaltigkeit der praktisch zulässigen Mischungsverhältnisse begreiflich.

Seit dem Entstehen der Sodafabriken bis heute ist das Schmelzen immer in liegenden Flammöfen vorgenommen worden. Sie waren anfangs von der einfachsten Form: Rost, Feuerbrücke, Arbeitsraum und Fuchs nach dem Kamin, Gewölbe über das Ganze. Später hat man sie auf mancherlei Art verbessert, aber doch wesentlich nur in der Richtung einer vollkommneren Ausnutzung des Brennstoffs. Die nächste Stufe dieser Verbesserung bestand darin, dass man den Öfen zwei viereckige Sohlen *C* und *D* von gleichem Umfang mit abgerundeten Ecken an der Vorderseite gab, Fig. 133 und 134, die vordere Sohle *C* dient

Soda-
schmelz-
öfen;

mit zwei
Sohlen.

Fig. 133.

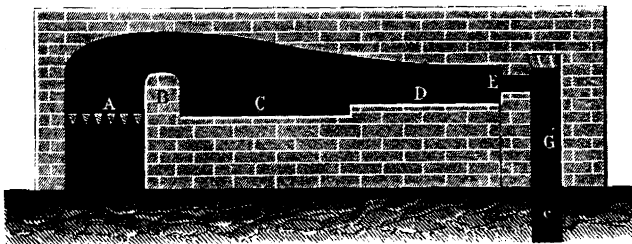
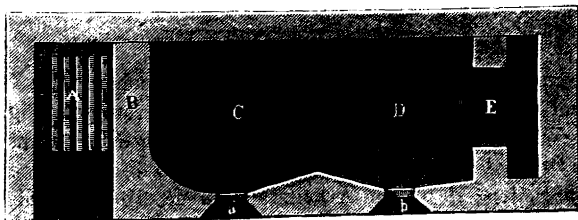


Fig. 134.



zum eigentlichen Schmelzen oder Fertigmachen, die letztere, um etwa 4 Zoll höher gelegen, dient zum Vorwärmen der Mischung mittelst des abgehenden Feuers, so dass stets zwei Beschickungen neben einander

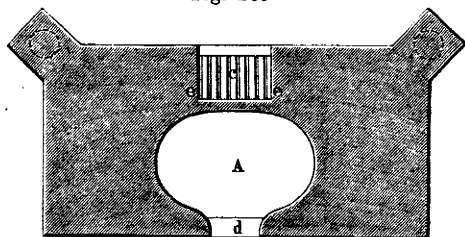
Soda-
schmelz-
öfen:
mit zwei,

lagen. Die frische Beschickung wird zuerst durch die Arbeitsöffnung *b* auf die hintere Sohle *D* eingetragen, ausgebreitet und ruhig liegen gelassen, während man die Beschickung in *C* fertig macht. Ist diese durch *a* ausgezogen, so krückt man die Beschickung von *D* auf *C* herab und trägt eine neue Beschickung durch *b* ein u. s. f. Die auf dem Rost *A* entwickelte Flamme geht nacheinander über die Feuerbrücke *B*, und zwar zuerst über die in Arbeit begriffene Beschickung der Sohle *C*, dann über die vorzuwärmende Beschickung der Sohle *D*. Die heissen Verbrennungsgase entweichen schliesslich durch den Fuchs *E* und *G* in den nach dem Kamin führenden Kanal *c*. — Die gewöhnliche Grösse jeder Sohle ist etwa 10 Quadratmeter, richtet sich jedoch nach der sehr abweichenden Grösse der Beschickung.

mit drei
Sohlen.

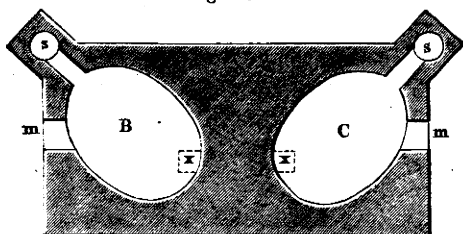
Denselben Zweck der sparsameren Benutzung an Brennstoff sucht man in den Fig. 135 u. 136 skizzirten Öfen von etwas abweichendem Bau zu er-

Fig. 135.



reichen, wie man sie in einigen deutschen Fabriken antrifft. Sie sind wie die vorhergehenden mit einem Arbeitsraum *A* zum Fertigmachen, aber mit

Fig. 136.



zwei getrennten Herden *B C* zum Vorwärmen versehen. Alle drei Arbeitsräume sind abgerundet, ohne Ecken. Der Arbeitsraum *A*, Fig. 135, liegt auf der gewöhnlichen, d. h. auf der Bruthöhe über der Hüttensohle in der Mitte des Ofens, die Vorwärmer *B* und *C* Fig. 136 über derselben und zwar zu beiden Seiten; *d* ist die Arbeitsthür, *c* der Rost für die Feuerung, *e* die Feuerbrücke. Der hintere Theil von *B* und *C* liegt noch senkrecht über *A*; in diesem Theile befinden sich die Oeffnungen *xx*, durch welche einerseits das Feuer von *a* aus eintritt, andererseits die vorgewärmte Beschickung nach *a* hinabgekrückt wird; *m, m* sind die an den schmalen

Seiten des Ofens liegenden, durch Bühnen zugänglichen Arbeitsöffnungen, Schmelz-
s, s die Füchse, die abziehenden heißen Gase nach dem Kamin zu führen. öfen;
Die Arbeit geht in diesen Oefen auf folgende Weise vor sich: Die mit drei
zusammengewogene Mischung liegt auf der Decke des Ofens, wo sie sich Sohlen;
schon etwas erwärmt und nach Massgabe abtrocknet. Ist eine Be-
schickung in *A* fertig geworden und ausgezogen, so stürzt man die vor-
gewärmte Beschickung von *B* herab und versieht *B* mit einer frischen
Mischung, die man von der Decke durch ein mit Schieber versehenes
Loch herabstürzt. Ist die von *B* nach *A* geschaffte Beschickung durch-
geschmolzen und ausgezogen, so krückt man die in *C* vorgewärmte Mi-
schung nach *A*, dann wieder die von *B* vorgewärmte u. s. f. Wie man
sieht, ist der Erfolg im Wesentlichen der, dass jede Mischung zweimal
so lange im Vorwärmerraum liegt, als das Fertigmachen in *A* dauert.
Die Beschickung kommt also aus den Vorwärmern heisser nach *a* als bei
dem Ofen Fig. 133. Gang der Arbeit und Feuerung sind in der That so
abgeglichen, dass die Beschickungen in *B* und *C* eben zum Erweichen,
und nach dem Herabstürzen in *A* sofort in Fluss kommen. Bessere Aus-
nutzung des Brennstoffs und raschere Arbeit sind die Vortheile; verwickel-
ter und kostspieliger Bau und geringere Haltbarkeit — namentlich des
Gewölbes von *A*, welches neben dem ersten Angriff des Feuers auch eine
sehr starke Belastung auszuhalten hat — sind die Nachtheile.

Unter allen Umständen ist ein fleissiges Durcheinanderarbeiten der Umkrücken
im Fluss begriffenen Beschickung die erste Vorbedingung einer guten darin.
Schmelze. In den beschriebenen Oefen geschieht dies durch Umkrücken
von den Arbeitsöffnungen aus mit den Rührwerkzeugen, d. h. langer theils
als Krücken, theils als Spateln geformten Eisenstangen. Zur leichtern
Handhabung sind vor den Thüren eiserne Rollen angebracht, zum Auf-
legen der schweren Krücken. Den bedeutenden Einfluss des Durcharbei-
tens zeigt ein vergleichender Versuch von Kolb mit einer Mischung aus
106 Gwthln. Sulfat, 101 Gwthln. Kreide und 53 Gwthln. Kohle. Er er-
hielt daraus:

	Fleissig gekrückt	Schlecht gekrückt
Kohlensaures Natron	62,20	51,20
Aetznatron	4,72	7,15
Schwefelnatrium	1,12	4,58
Schwefelsaures Natron (nnzeretzt) . .	2,06	7,48
Entsprechend an kohlensaurem Natron zusammen	72,2	63,3

Demungeachtet ist das Umkrücken aus mehr als einer Ursache als
ein nothwendiges Uebel anzusehen: Man ist genöthigt, die Arbeitsthür

Soda-
schmelzöfen;

dabei offen zu haben. Verlust an Wärme, Einströmen von Luft zum Nachtheil der Güte der Schmelze und Belästigung des Arbeiters durch die strahlende Hitze bei anstrengender Arbeit, also erhöhter Arbeitslohn, sind die Folgen. So oft der Arbeiter die Krücke aufsetzt, beschädigt er mit dem wuchtigen Werkzeuge die Ofensohle, die an dieser Stelle sich bald um mehrere Zoll vertieft, beim Hin- und Herbewegen auch die übrige Fläche. Endlich ist die Grösse der Beschickungen sehr beschränkt durch das von der Kraft des Arbeiters noch zu bewältigende Mass. Es war daher zur Ersparung an Zeit und Arbeitslohn nahe gelegt auf den Ersatz der Handarbeit durch Maschinen zu denken. Statt in einem feststehenden Ofen die Beschickung zu bewegen, fand man es am geeignetsten, den Ofen selbst bewegen und die Rührwerkzeuge ganz zu unterdrücken. Man legte demgemäss den geschlossenen Körper des Ofens um eine Axe drehbar an, so dass die Mischung in Folge dieser Drehung stets untereinander fliesst und sich unaufhörlich mischt, während sie der gleichen Wirkung des Flammfeuers ausgesetzt ist wie zuvor. Der Art sind die sogenannten Cylinderöfen von Elliot und Russel, 1853 patentirt. Der Schmelzofen ist ein hohler mit feuerfesten Steinen ausgefütterter Cylinder von Eisen, 13 Fuss lang und 7 Fuss weit. An den beiden geraden Flächen sind Häse angebracht, der eine zum Eintritt der Flamme vom Rost der daneben befindlichen feststehenden Feuerung her, der andere zum Austritt der heissen Gase nach den Räumen, in denen sie weiter ausgenutzt werden. Die Häse sind mit den daranstossenden Theilen so verbunden, dass die Umdrehung des Cylinders nicht gehindert wird, aber doch hinreichender Schluss stattfindet und keine Feuergase entweichen. Ein um den einen Hals gelegtes Zahnrad ist mit dem Vorgelege, dieses mit der Transmission der Triebkraft verbunden. In dem Geschoss über dem Cylinder ist eine Art Trichter angebracht zum Eintragen der Beschickung, zu welchem Zweck eine entsprechende, sonst verschlossene Oeffnung des Cylinders nach oben gedreht wird. Der Cylinder ist mit seinen Häsen nicht in Lagern aufgehängt, sondern bewegt sich vielmehr auf Rollen unterhalb, die ihn in der Lage erhalten und bei seiner grossen Last die Reibung vermindern. Man lässt ihn alle 2 bis 5 Minuten eine Umdrehung machen.

Vergleichende Versuche mit Flamm- und Cylinderöfen haben ergeben, dass die letzteren eine bessere Ausbeute an Rohsoda (um 1 bis 9 Proc.) und an Natron in letzterer liefern (über 4 Proc. schwefelsaures Natron entsprechend) (Stohmann). Obgleich die Cylinderöfen Beschickungen von 1300 bis 1400 Kilogr. Sulfat zulassen und das Umkrücken erspart wird, haben sie sich bis jetzt wenig in der Praxis verbreitet und sind die Ansichten über ihren Werth zur Zeit noch sehr getheilt.

Material der
Öfen.

Sodaschmelzöfen jeder Art sind stets mit einer Rüstung von Eisenstäben (am besten Bahnschienen) zusammengehalten und mit einem Futter von feuerfesten Steinen versehen. Insofern diese nicht blos den Angriff der Hitze, sondern auch von geschmolzenen Alkalisalzen und deren

Dämpfen auszuhalten haben, gilt hier das bei den Sulfatöfen (S. 393) Gesagte und zwar in erhöhtem Mass. Vorausgesetzt, dass die Steine aus brauchbarem feuerfesten Thon gefertigt sind, dienen sie um so besser, je dichter, klingender und härter sie sind, je weniger sie Sand enthalten, je mehr sie mit reiner Thonchamotte versetzt und je stärker sie gebrannt sind. Lockere Steine von dumpfem Klang leiden rasch durch das allzutiefe Eindringen der alkalischen Dämpfe, denn kohlen-saures Natron ist bekanntlich ein gutes Mittel um Thon aufzuschliessen. Eine solche Aufschliessung vollzieht sich denn auch bis zu einem gewissen Punkt auf der Sohle des Ofens; die entstehende Kruste von Silicaten des Natrons mit Thonerde und anderen Erdbasen giebt aber nach einiger Zeit ein Schutzmittel ab gegen den weiteren Angriff und soll daher möglichst geschont werden, eine Forderung, die allerdings durch die Anwendung der Krücken mangelhaft erfüllt wird. Aus diesem Grunde ist es aber um so unerlässlicher und allgemein üblich, die Sohle aus hochkantigen Steinen zu mauern.

Ein anderes Moment von grosser Wichtigkeit ist die Temperatur Temperatur. beim Schmelzen. Sie hängt zunächst von dem Verhältniss der Flächen- ausdehnung des Rostes zu der der Arbeitssohle ab, von der Stärke des Zuges, dann aber auch von der Handhabung des Feuers. Erfahrungsmässig ist eine helle Rothgluth d. h. ein Hitzgrad, der dem Schmelzpunkt des Silbers entspricht, oder zwischen diesem und dem Schmelzpunkt der Bronze liegt (Unger, Kolb), der richtige. Temperaturen über oder unter diesem Punkte ergeben geringere Ausbeute an kohlen-saurem Natron. Eine Mischung aus 100 Gwthln. Sulfat, 100 Gwthln. kohlen-saurem Kalk und 55 Gwthln. Kohle, während einer Stunde einer allmählich steigenden Hitze von 900° C. bis etwa 1170° C. ausgesetzt, gab in den mit zunehmenden Temperaturen gezogenen Proben:

	Erste Probe	Zweite Probe	Dritte Probe	Vierte Probe	Fünfte Probe	Sechste Probe
	900° C.	—	Schmelz- punkt des Silbers	—	—	Kupfer erweicht
Kohlen-saures Natron . .	10,0	14,2	25,8	14,0	7,0	0,2
Aetznatron .	0,5	0,7	1,9	7,0	7,0	8,3
Schwefelna- trium . . .	0,3	0,6	0,9	6,9	11,8	15,8
Schwefelsaures Natron (un- zersetzt) . .	26,6	23,2	10,3	3,5	3,2	1,6

Die
Feuerung.

Man giebt dem Rost beiläufig den dritten Theil von der Fläche der Arbeitssohle. Doch finden sich hierbei mannichfache Abweichungen, je nach dem Betrag der Kohle in der Mischung und der Natur des Brennstoffs. Für backende Steinkohlen, welche des Flammfeuers wegen den Sandkohlen vorzuziehen sind, wählt man flache Roste, und diese meist mit beweglichen, nicht festliegenden Stäben. Für die namentlich in Norddeutschland gebräuchlichen mulmigen Braunkohlen sind Treppenroste das geeignetste. — Von jeher war es in den Sodafabriken üblich, sämtliche Soda- sammt den Sulfatöfen durch einen gemeinschaftlichen Kamin zu betreiben, mit welchem sie durch unterirdische Föhrse in Verbindung stehen. Wie bereits S. 399 entwickelt worden, giebt man ihnen zur Abföhrung und Zerstreuung der Salzsäure oft ungewöhnliche Dimensionen, eine Höhe, die das für die Zugkraft geeignete Mass weit überschreitet. Solche Kamine werden alsdann durch die Masse von Wärme, die sie entföhren, sehr kostspielig im Betrieb. In einer deutschen Fabrik berechnete sich die Wärmemenge der aus dem dortigen Kamin (von übrigens noch sehr mässiger Höhe) in die Luft ausströmenden heissen Gase auf nicht viel weniger als $\frac{1}{3}$ des gesammten jährlichen Brennstoffverbrauchs. Seit man die Salzsäure vollständiger verdichtet, hat sich dieses Uebel wesentlich gemindert. Auch dadurch war man bestrebt die Brennstoffverschwendung zu mindern, dass man die aus den Oefen abziehende Hitze, soweit thunlich ohne Beengung der Schmelzarbeit, vor dem Eintritt in den Kamin zu Nebenzwecken (Abdampfen der Lauge u. s. w.) auszunutzen suchte. Verbindungen von Sodaschmelzöfen mit Sulfatöfen mit gemeinschaftlicher Feuerung, wie man solche oft angegeben findet, sind ganz und gar unpraktisch, insofern sich beiderlei Arbeiten nicht gut mit einander vertragen.

Die
Schmelz-
arbeit.

Was die Schmelzarbeit selbst anbelangt, so wird diese, abgesehen von den Umständen, welche auf die Beschaffenheit des Productes in gewissen Einzelheiten Einfluss nehmen, zumeist durch zwei Dinge bestimmt: häushalterische Benutzung des Brennstoffs und die Nothwendigkeit fleissiger und gewissenhafter Durcharbeitung der Beschickung mit der Krücke.

In Bezug auf den Brennstoff liegt es auf der Hand, dass dieser bei grossen Beschickungen vortheilhafter benutzt wird, als bei kleinen Beschickungen. Umgekehrt steigert sich aber mit der Vergrösserung der Beschickung die Zumuthung an die Kraftleistung des Arbeiters sehr bald bis zur Grenze der Möglichkeit: seine Gesundheit oder die Güte des Products müssen leiden. Grosse Beschickungen sind schwerer gleichmässig zu erhitzen, bedürfen natürlich geräumigerer Oefen, damit aber auch grösserer und schwererer Rührwerkzeuge, welche die Sohle rascher angreifen. In Deutschland, wo der Brennstoff gegen den Arbeitslohn gewöhnlich theuer, arbeitet man meist mit grossen Beschickungen, bis zu 900 Kilogr. selbst 1500 Kilogr., und stellt lieber zwei Arbeiter zur Bedienung des Ofens auf; ähnlich in Frankreich. In England ist man mehr für

kleine Beschickungen von etwa 300 bis 400 Kilogr. Von jenen bringt man natürlich eine geringere, von diesen eine grössere Zahl in 24 Stunden fertig, was sich jedoch im Gewichte wieder ziemlich ausgleicht.

Die
Schmelz-
arbeit.

Eine andere Verschiedenheit der Behandlung beim Schmelzen liegt in der Art, wie die Beschickung eingetragen wird. In der Regel mischt man vor dem Eintragen alle Bestandtheile zusammen, was nur oberflächlich mit der Schaufel zu geschehen pflegt. In einigen Fabriken Englands hat man jedoch begonnen, anfangs nur den Kalkstein mit einem Theil der Kohle auf die Vorwärmsohle einzutragen, und erst wenn diese auf die Hauptsohle herabgezogen sind, das Sulfat mit dem Rest der Kohle zuzufügen (z. B. 137,5 Kilogr. Kalk mit 50 Kilogr. Steinkohlenklein, dann 137,5 Sulfat mit 37,5 Kilogr. Kohle). Die Absicht ist, unnöthige Verflüchtigung des Alkalis zu vermeiden; in wie weit sie erreicht wird, steht dahin, da diese Verflüchtigung sicher nicht sowohl im Vorwärmen, als im Fertigmachen stattfindet.

Ueber die Ausführung der Schmelzarbeit ist nach dem Vorhergehenden wenig mehr hinzuzufügen. Sobald eine Mischung fertig geworden und ausgezogen ist, wird die folgende von der Vorwärmsohle auf die Arbeitssohle herabgekrückt, die Vorwärmsohle frisch beschickt, das Feuer verstärkt und die Thüren geschlossen. Die Beschickung auf der Arbeitssohle fängt an alsbald zu erweichen und zwar von der Oberfläche aus. Ist dieser Punkt eingetreten, so beginnt das Durcharbeiten mit der Krücke bei offener Thür, so dass möglichst alle Theile der Mischung nacheinander der Flamme geboten werden, bis alles in gleichförmigen Fluss gekommen. Sie wird nie dünnflüssig, sondern nur breiförmig, so dass sie keine Gefahr bietet aus dem Ofen auszulaufen. Man schliesst nun die Thüren abermals einige Zeit lang, worauf man aufs neue durchkrückt u. s. f. mehrmals, aber so, dass man nur während des Schliessens der Thür frische Kohlen auf die Feuerung giebt. Nachdem die Beschickung in Fluss gekommen, beginnt die chemische Reaction der Bestandtheile. Es erheben sich in reichlicher Menge Gasblasen, die sich in der dickflüssigen Masse allmählich Bahn nach der Oberfläche brechen, platzen und schmale, stechende, durch Natronreaction gelb gefärbte Stichflammen von Kohlenoxyd geben. Wenn diese Blasen- und Flammenentwicklung den Höhepunkt erreicht hat, so ist es ein Zeichen, dass die Beschickung der Gare nahe ist. Nachdem sie noch kurze Zeit aber kräftigst durchgearbeitet ist, zieht man sie in untergesetzte, auf Rädern stehende Kasten von Eisenblech. Noch während des Ausziehens und Erkalteus stösst die Masse ununterbrochen Flammen aus. In den Oefen mit Vorwärmern dauert die Arbeit des Fertigmachens 40 Minuten bis $1\frac{1}{2}$ Stunden. Jede Beschickung liegt eben so lange im Vorwärmer, bei doppelten Vorwärmern zweimal so lange im Ofen, so dass sie zwei Stunden, oft auch vier Stunden und darüber im Feuer steht. Die Arbeit geht Tag und Nacht ununterbrochen, und man macht in 24 Stunden 16 bis 24, auch 36 Beschickungen fertig, je nach deren Grösse.

Die
Schmelz-
arbeit.

Die Masse hat die Eigenschaft dickflüssiger zu werden, sowohl wenn die Temperatur im Ofen unter den geeigneten Punkt (Schmelzpunkt des Silbers) sinkt, als wenn sie über diesen Punkt steigt. Dies sowohl als die Gas- und Flammenentwicklung dient einigermassen als Kennzeichen des Gangs der Schmelzung. Im Allgemeinen sind diese Kennzeichen jedoch dürftig und der Erfolg in hohem Grade von der Erfahrung, der Aufmerksamkeit und dem Urtheil der Arbeiter abhängig. Man hat daher, um diese zu schärfen, überall die Bezahlung der Arbeiter von dem Gewicht und zugleich von der Grädigkeit der gelieferten Sodakuchen abhängig gemacht. Denn insofern diese Grädigkeit, nachdem sie ihren Höhepunkt erreicht hat, wieder rasch sinkt, ohne dass sich dies äusserlich besonders bemerklich macht, und schon lange vor Beendigung der Gasentwicklung, ist das Schmelzen wesentlich eine Sache der Geschicklichkeit und des praktischen Griffs.

Die glühende Schmelze stösst bis zum Erkalten fortwährend starken Geruch nach Ammoniak aus. Sie haftet nicht an dem Kasten, sondern löst sich nach dem Erkalten leicht los und bildet quaderförmige Stücke (Ballen) oder flache, vier Zoll dicke Kuchen, die man zum Auslaugen auf die Seite setzt. Diese Kuchen oder Ballen zerklüften und zerfallen alsbald in grobe Stücke, die auf der Oberfläche dicht, von schwachem Wachsglanz, leberbraun erscheinen und ziemlich fest aber nicht schwer zu zerreiben sind. Der Bruch erscheint porös, mit Blasenramen durchsetzt, die Ammoniakgas enthalten, mit viel eingeschlossenen Kohlen- oder Kokestückchen, auch wohl Kalkbröckchen, im Allgemeinen von rein aschgrauer oder schwach in Rosa stehender Farbe, die jedoch nicht ganz gleichförmig erscheint und je nach dem Gelingen der Schmelzarbeit in verschiedenen Farbentönen spielt. Auf dem Querbruch eines Kuchens lässt sich auch bei bester Beschaffenheit der Rohsoda ein hellerer Kern von einer dunkleren Rinde unterscheiden; die Rinde ist reichhaltiger an kohlenensaurem Natron als der Kern, ein Unterschied, der bis zu 9 Proc. erfahrungsmässig gehen soll. Ist die Schmelze im Feuer nicht angemessen behandelt, so zeigt der Bruch nicht die richtige graue Farbe; diese geht bei „verbrannten Kuchen“, d. h. bei übertriebenem Feuer und zu langem Schmelzen, ins Braunrothe, sie geht ins Weissliche bei zu schwacher Hitze und zu kurzem Schmelzen. Die Arbeiter sind mit diesen Erscheinungen wohl bekannt und bezeichnen sie in Süddeutschland mit den Ausdrücken „Fuchs“ und „Schimmel“.

Gewichts-
verlust.

Die in den Ofen gebrachte Mischung erleidet beim Schmelzen durch die Verzehrung des Kohlenzusatzes und dem stattfindenden chemischen Process Gewichtsverlust, so dass die Rohsoda bedeutend weniger wiegt, als die Beschickung dazu. Stohmann suchte diesen Verlust durch Beobachtung im Grossen (an Flammöfen und an drehbaren Cylinderöfen) festzustellen. Die verschmolzene Beschickung war:

	In den Flammöfen	Im Cylinderofen
Sulfat	100	100
Kreide	97,5	97,5
Kohle	59,1	55,1
	256,6	252,6

Daraus erfolgte beim Schmelzen:

im Flammofen:

Rohe Soda in Kuchen	154,8	156,4	156,4
Gewichtsverlust	101,8	100,2	100,2
Summe	256,6	256,6	256,6

im Cylinderofen:

Rohe Soda in Kuchen	157,6	163,5	164,3
Gewichtsverlust	95,0	89,1	88,3
Summe	252,6	252,6	252,6

Zwei andere Probeschmelzungen gaben auf 100 Sulfat der Mischung 161 und 166 Gwthle. rohe Soda. In der laufenden Praxis rechnet man 153 bis 168 Gwthle., in runder Zahl 3 Theile Rohsoda von 5 Theilen Mischung.

Der chemische Bestand der rohen Soda ist vielfach durch Analysen ermittelt worden. Die nachstehende Uebersicht ergiebt den Befund in der Art wie man sich die näheren Bestandtheile verbunden denkt.

Rohsoda.
Chemischer
Bestand.

Rohe Soda.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
	Amiens	Vauxhall Alkali Works; Liverpool	Liverpool	Glasgow	Newcastle	Von Jarrow			Ringkuhl	
	Kolb	Kynaston	Muspratt u. Danson	Brown	Richard- son	Stohmann		Murphy	Unger	
Kohlensaures Natron . .	44,79	36,88	28,89	35,64	9,89	44,41	38,45	41,49	23,57	37,8
Schwefelsaures „ . .	0,92	0,39	0,82	1,16	3,64	1,54	1,54	0,75	1,99	—
Kieselsaures „ . .	1,52	1,18	—	—	—	—	—	1,16	—	—
Natronaluminat	1,44	0,69	—	2,35	—	—	—	0,39	—	—
Natronhydrat	—	—	8,27	0,79	25,64	—	3,17	—	11,12	1,6
Schwefelnatrium	—	—	0,40	1,13	—	—	—	—	—	—
Chlornatrium	1,85	2,53	3,07	1,91	0,60	1,42	1,75	1,31	2,54	0,4
Aetzkalk	9,68	9,27	9,24	12,30	7,32	10,44	10,18	9,32	7,16	19,7
Schwefelcalcium, einfach .	29,96	28,68	25,86	23,17	28,25	28,87	27,34	33,19	27,60	28,8
Kohlensaurer Kalk . . .	5,92	3,31	14,22	—	15,67	3,20	—	0,86	12,90	—
Kieselsaure Bittererde . .	—	—	2,03	3,74	0,88	—	—	—	4,74	—
Phosphorsaure Erden . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Eisenoxyd	1,21	2,66	6,23	—	—	1,75	2,40	3,02	—	—
Thonerde	—	1,13	—	—	—	0,79	—	1,02	Spur	1,2
Schwefeleisen	—	0,37	—	4,92	1,22	—	—	—	2,45	1,2
Ultramarin	—	0,96	—	0,29	—	—	—	—	—	—
Sand	—	0,90	—	4,28	0,44	2,20	1,16	2,26	2,02	0,4
Kohle	1,20	7,01	—	8,00	4,28	5,32	5,43	4,72	1,59	2,6
Wasser	—	0,22	0,99	0,52	2,17	—	6,71	—	2,10	—
	98,49	100,20 ¹⁾	100,02	100,20	100,00	100,93 ²⁾	100,00 ³⁾	99,49	99,78	99,14 ⁴⁾

¹⁾ Dabei 2,18 schwefligsaure, 1,15 unterschwefligsaure Kalk, 0,25 Bittererde und 0,43 Calciumpolysulfuret. — ²⁾ Dabei 0,10 Magnesia und 0,89 Kieselerde. — ³⁾ Dabei 0,51 Magnesia und 1,36 Kieselerde. — ⁴⁾ Dabei 0,8 Magnesia und 4,6 Kieselerde.

Man sieht daraus, dass die Rohsoda im Wesentlichen aus kohlen-
saurem Natron, Schwefelcalcium, Kalk und kohlen-
saurem Kalke besteht, die zusammen etwa 75 bis 80, zuweilen bis gegen 90 Proc. betragen. Das übrige
sind unwesentliche Stoffe, die zum Theil von dem Sulfat herrühren (Chlor-
natrium, Eisen), zum Theil von dem Kalkstein (Bittererde, Eisen, Phos-
phorsäure), zum Theil von dem zugesetzten Reductionsmittel und dem
Mauerwerk der Schmelzöfen (Eisen, Thonerde, Kieselerde, Sand, Kohle),
auch wohl von den Rührwerkzeugen. Dazu kommen noch in sehr ge-
ringer Menge Ammoniak- und Cyanverbindungen, ferner in verschwin-
dender Menge einige seltenere Körper. Von diesen fand insbesondere
Unger in der Probe Nro. 10 der Tabellq:

Rohsoda :
chemischer
Bestand;

Titan	0,151	Uebertrag	0,230
Kupfer, Molybdän	0,025	Baryum	0,014
Phosphor	0,023	Nickel, Kobalt	0,013
Tantal	0,017	Mangan	0,013
Fluor	0,014	Blei	0,013
	<u>0,230</u>		<u>Summe 0,283 Proc.</u>

Auch Vanadin ist von Rammelsberg nachgewiesen.

Die Kieselerde ist nicht, wie die Analysen der Tabelle darstellen,
mit den Basen einzeln verbunden, sondern als ein zusammengesetztes Si-
licat vorhanden, an dem Thonerde, Kalk, Bittererde einerseits und das
Natron andererseits Antheil nehmen. Es ist in Säuren vollständig löslich.

Der Gehalt der rohen Soda an Natron entspricht in keinem Fall
dem des angewendeten Sulfates; er ist vielmehr durch Verflüchtigung
von Natronsalzen, durch Aufnahme derselben von Seiten des Mauerwerks
der Oefen und ähnliche Ursachen stets um etwas geringer. Stohmann
fand diesen Verlust auf 100 Gwthle. verschmolzenes Sulfat in drei Fällen
durch Analyse wie folgt:

Natrongehalt der rohen Soda als schwefel-			
saures Natron berechnet	97,52	97,72	98,53
Natronverlust beim Schmelzen als schwefel-			
saures Natron berechnet	<u>2,48</u>	<u>2,28</u>	<u>1,47</u>
Sulfat der Beschickung	100,00	100,00	100,00

In trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur ändert sich die rohe
Soda nur langsam, der Gehalt an kohlen-
saurem Natron nimmt ab, das
Gewicht aber nur sehr unmerklich zu. Von einer mit grosser Sorgfalt
geschmolzenen Soda, bei Abschluss der Luft erkaltet, wurde eine Probe
sogleich (A), zwei andere nachdem sie ein Monat lang trockner, kohlen-
säurefreier Luft, die eine (B) bei gewöhnlicher Temperatur, die andere
(C) bei 100° C. ausgesetzt und gewogen worden, mit 1 Liter Wasser auf
100 Grm. Rohsoda ausgelaugt. Man erhielt:

Vernalten
gegen Luft.

Rohsoda ;

	Kohlensaures Natron	Aetznatron	Schwefel- natrium	Gewichts- zunahme an der Luft
A.	38,56	3,30	0,25	—
B.	34,70	5,70	0,25	0,40
C.	34,60	5,70	0,30	8,6

Die Einwirkung der trocknen Luft bei 100° C. ist daher nur unbedeutend verschieden von der bei gewöhnlicher Temperatur (Kolb). Wird dagegen rohe Soda bei Zutritt der Luft auf höhere Temperatur erhitzt, so geht die aschgraue Farbe ins Braunrothe über und der Gehalt an kohlensaurem Alkali nimmt rasch ab (Unger). Schon bei 200° bis 300° C. findet diese Veränderung statt, noch mehr in der Glühhitze; eine Probe von 41 Proc. kohlensaurem Natron verlor so schon nach einigen Minuten $\frac{1}{5}$ bis die Hälfte davon. Als praktische Regel ergibt sich daraus, dass Schmelze im glühenden Zustand nicht zu lange der Luft ausgesetzt bleiben darf (Pelouze). Die oben erwähnte Rohsoda (A) gab nach vierstündigem Glühen in trockner Luft nur noch 19 Proc. kohlensaures Natron bei einer Gewichtszunahme von 8,6 Proc. (Kolb). In mit Feuchtigkeit gesättigter Luft gab jene Soda (A) bei 15° C. nach einem Monat nur noch 28,7 Proc. kohlensaures Natron, hatte aber 57,4 Proc. an Gewicht zugenommen (Kolb). Während trockne Kohlensäure keine Einwirkung zeigte, wurde feuchte Kohlensäure rasch von roher Soda absorbiert; jene Probe (A) gab noch 32,5 Proc. kohlensaures Natron, während die Gewichtszunahme an 23 Proc. betrug (Kolb). Dass rohe Soda beim Aufbewahren in gewöhnlicher, also feuchter und kohlensäurehaltiger Luft sich stets auf Kosten ihrer Güte verändert (Pelouze), folgt daraus von selbst. Eine Probe von ursprünglich 29 Proc. kohlensaurem Natron, 27 Jahre aufbewahrt, enthielt nur noch Spuren von diesem Salz (Erdmann).

Verhalten
gegen Lö-
sungsmittel.

Die rohe Soda gibt an Alkohol nichts lösliches ab, auch nicht wenn sie vorher etwas befeuchtet wurde (Pelouze), oder doch nur Spuren von Schwefelnatrium (Kolb), oder von Aetznatron (0,2 Proc. Unger). — Sehr anders verhält sich dies bei der Behandlung mit Wasser. Der Auszug mit diesem Lösungsmittel enthält neben kohlensaurem Natron noch Aetznatron und Schwefelnatrium. Diese beiden Natronverbindungen sind in der Rohsoda nicht vorhanden, wie ihr Verhalten zum Alkohol zeigt; sie werden erst durch die Behandlung mit Wasser erzeugt. Je nach den Bedingungen unter denen diese Behandlung statt hat, giebt ein und dieselbe Rohsoda sehr wechselnde Beträge von kohlensaurem Natron, Aetznatron und Schwefelnatrium. Diese Bedingungen hat Kolb im Einzelnen untersucht. Nach ihm hat zunächst die Menge des angewen-

deten Wassers einen, aber nicht sehr merklichen Einfluss. So lieferten z. B. 100 Grm. einer Probe von Rohsoda 6 Stunden lang bei 40° C. behandelt: Rohsoda;
Verhalten
gegen Lö-
sungsmittel.

	mit 500 CC. Wasser	mit 1000 CC. Wasser	mit 2000 CC. Wasser
Kohlensaures Natron . .	37,36	35,92	36,10
Aetznatron	3,94	4,40	4,67
Schwefelnatrium	0,25	0,45	0,50

Schon einflussreicher ist die Dauer der Behandlung mit Wasser; denn 100 Grm. derselben Rohsoda ausgezogen mit 500 CC. Wasser bei 60° C. gaben:

	6 Stunden digerirt	24 Stunden digerirt	1 Woche digerirt
Kohlensaures Natron . .	31,49	26,80	25,50
Aetznatron	6,78	6,71	6,62
Schwefelnatrium	0,65	4,70	5,90

Weitaus den bedeutendsten Einfluss übt jedoch die Temperatur des Wassers aus, mit dem die Soda ausgezogen wird, denn derselbe Versuch wie vorher ergab unter gleichen Umständen bei einer Temperatur des Wassers von 40° C.:

	6 Stunden digerirt	24 Stunden digerirt	1 Woche digerirt
Kohlensaures Natron . .	37,36	35,36	34,21
Aetznatron	3,94	5,05	5,67
Schwefelnatrium	0,25	0,40	0,40

mithin ein weit günstigeres Ergebniss. Ebenso zogen aus 100 Grm. der nämlichen Rohsoda 350 CC. Wasser von:

Rohsoda;
Verhalten
gegen Lö-
sungsmittel.

	15° C.	40° C.	60° C.	15° C.	40° C.	60° C.
	24 Stunden digerirt			1 Woche digerirt		
Kohlensaures Natron	34,70	31,40	31,70	31,50	25,80	26,40
Aetznatron	5,70	7,80	7,60	7,60	9,50	7,20
Schwefelnatrium . .	Spur	0,15	0,30	Spur	2,20	3,70

aus; ferner 1000 CC. Wasser von:

	15° C.	40° C.	60° C.	15° C.	40° C.	60° C.
	6 Stunden digerirt			1 Woche digerirt		
Kohlensaures Natron	40,19	35,92	34,20	32,18	31,40	23,20
Aetznatron	2,34	4,40	5,40	4,97	6,30	6,00
Schwefelnatrium . .	0,25	0,45	0,75	0,30	0,80	7,80

Eine Probe Rohsoda, welche an kohlensaurem Natron 31°,5, an Aetznatron 8° und an Schwefelnatrium 0°,5 des Alkalimeters auswies, gab vier Stunden lang gekocht nur noch an kohlensaurem Natron 11°,5, aber an Schwefelnatrium 20° des Alkalimeters (Pelouze).

Die Ergebnisse sind demnach am ungünstigsten, die Grädigkeit der Lösungen, namentlich der Gehalt an kohlensaurem Natron, am niedrigsten, je mehr übertriebene Temperatur, Dauer der Behandlung und Ueberschuss an Wasser zusammenwirken (Kolb).

Aber auch die Art, wie unter sonst gleichen Umständen die Behandlung mit Wasser ausgeführt wird, ist nicht gleichgültig. Wird dieselbe Soda das eine Mal mit Wasser digerirt, das andere Mal auf dem Filter ausgewaschen, so erhält man zwar Lösungen von ziemlich gleichen Alkalimetergraden, aber durch Digestion mehr Aetznatron und weniger kohlensaures Natron, umgekehrt durch Auswaschen auf dem Filter (Pelouze).

Es ist nach Obigem einleuchtend, dass die rohe Soda je nach Beschaffenheit und Behandlung nicht immer einen gleichen Betrag ihres Bestandes an das Wasser abgeben kann. Für gleiches Schmelzverfahren und gleiche Methode der Auslaugung bewegen sich die Unterschiede innerhalb ziemlich enger Grenzen. So erhielt Stohmann von 100 Thln. roher Soda in sechs Versuchen im Grossen:

Lösliches in Wasser	46,8	45,7	46,7	45,2	45,1	44,8
Unlösliches	58,1	58,2	58,7	57,1	57,3	57,7
	<u>104,9</u>	<u>103,9</u>	<u>105,4</u>	<u>102,3</u>	<u>102,4</u>	<u>102,5</u>

In Belgien nimmt man im Fabrikbetrieb 58 bis 60 Proc. unlöslichen Rückstand an (Schubarth). Von einer englischen Rohsoda erhielt Kynaston bei der Analyse (Nro. 2, Tab. I.) 59 Proc. unlöslichen Rückstand. Aus dem Betrag einzelner Bestandtheile, die beim Ausziehen mit Wasser unverändert aus der rohen Soda in den Rückstand übergehen (z. B. Sand), berechnet Unger das Gewicht des letzteren zu 65 bis 66 Proc. — Aus den obigen Versuchen von Stohmann geht übrigens die weitere Thatsache hervor, dass die Summe des Aufgelösten und des unlöslichen Rückstandes stets um einige (2 bis 5 Proc.) grösser als das ursprüngliche Gewicht der rohen Soda ist, offenbar durch Aufnahme von chemisch gebundenem Wasser.

Die nächste Arbeit nach dem Schmelzen ist das Auslaugen der rohen Soda. Dieses Auslaugen ist aber nach den dargelegten Thatsachen kein rein mechanischer Process, durch den einfach lösliche Stoffe von unlöslichen geschieden werden, sondern zugleich ein chemischer, mit Umsetzungen verbundener Process, von dessen richtiger Handhabung der Werth des Erzeugnisses sehr wesentlich abhängt, wie sich die Ausführung auch wohl bewusst ist. Die Regeln, nach denen man zu verfahren hat, ergeben sich der Hauptsache nach aus dem beschriebenen Verhalten der rohen Soda und ihren Eigenschaften von selbst, aber es sind auch manche mehr äussere Umstände von Bedeutung.

Auslaugen.
Allgemeines

Schon beim Schmelzprocess muss Rücksicht auf ein für das Auslaugen möglichst günstig geartetes, der Auslaugemethode in seinen Eigenschaften angepasstes Product genommen werden. Eine gut geschmolzene Rohsoda muss porös und durch die beim Ausziehen aus dem Ofen fortdauernde Gasentwicklung aufgelockert, für das Auslaugewasser in ihrer Masse leicht zugänglich und durchdringlich sein. Die in der Schmelze eingesprengten Reste von Kohle (Koke) sind in dieser Beziehung ebenfalls förderlich. Die einzelnen Stücke und Brocken müssen beim Auslaugen ihre Form beibehalten, noch eben fest genug bleiben, dass sie durch das Gewicht der aufliegenden Schichten nicht zu viel zusammengedrückt werden; sie sollen nach der Erschöpfung mit Wasser eine noch zusammenhängende aber mit den Fingern leicht zu Schlamm zerreibbare Masse bilden. Im Feuer übertriebene Soda, zu heiss oder zu lange geschmolzen, entspricht diesen Anforderungen nicht und laugt sich schwer und unvollkommen aus. Gut geschmolzene Soda zerklüftet während des Aufbewahrens an der Luft und zerfällt in grössere Brocken, die man ohne weiteres oder mit einigen Hammerschlägen nachhelfend verwenden kann. Bei ganz gutartiger Soda sind Brocken von 30 Pfd. und darüber nicht zu schwer, bei weniger gutgearteter, namentlich wo man sehr grosse Beschickungen schmilzt, ist man mitunter genöthigt, Brechmaschinen und Siebe zu Hülfe zu nehmen.

Auslaugen ;

Wenn das Liegenlassen an der Luft als ein billiger und einfacher Weg der Zerkleinerung von Vorthail ist, so hat dieser Vorthail doch eine bestimmte und frühe Grenze, indem die Soda ihre Beschaffenheit an der Luft ununterbrochen auf Kosten ihrer Güte ändert. Es ist nicht rathsam die Kuchen länger wie 3 bis 6 Tage an der Luft liegen zu lassen.

Der Ersparniss an Brennstoff wegen muss das Augenmerk auf das Erzielen von möglichst concentrirten Laugen, andererseits aber auch auf möglichste Erschöpfung der Rohsoda gerichtet sein. Man ist daher durchaus auf eine methodische Auslaugung hingewiesen. Dem Verhalten der Rohsoda zufolge ist dabei eine allzugrosse Menge des Auslaugewassers, zu niedere und zu hohe Temperatur beim Auslaugen, vor allem aber eine zu lange fortgesetzte Berührung der Soda mit dem Wasser zu vermeiden. Rasche Arbeit und eine Temperatur von etwa 35° bis 40° C. sind erfahrungsmässig am vortheilhaftesten.

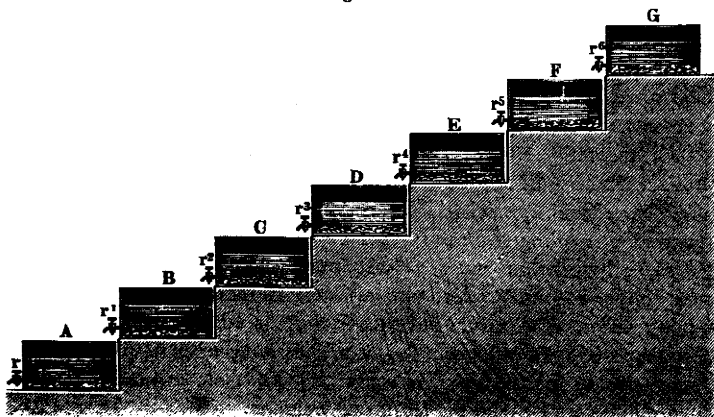
Wenn das zum Auslaugen bestimmte Wasser die in den Gefässen aufgeschichtete Rohsoda ruhig durchsinkt und die Soda ungestört liegen bleibt, so erhält sich der unlösliche Rückstand in der ursprünglichen Form, lässt die Flüssigkeit leicht und zugleich völlig klar durch, indem er von selbst eine Art Filter bildet. Wird die Soda umgestochen, geschaufelt und bewegt, so setzt sie sich gern zu einem schwerdurchdringlichen Schlamm zusammen, der die Arbeit durchaus behindert.

Apparate;
ältester.

Die Vorrichtungen zum Auslaugen entsprachen beim Aufkommen der Sodafabrikation den dargelegten Bedingungen eines guten Erfolgs sehr mangelhaft, sind aber nunmehr durch mehrere Stufen der Verbesserung zu einer verhältnissmässig grossen Vollkommenheit gebracht.

Die älteste vor 30 bis 40 Jahren allgemein verbreitete Vorrichtung bestand in mehreren (meist nur drei) Reihen einfacher eiserner Kasten ohne Zubehör, A, B, C..., jede Reihe stufenweise etwas höher als die andere, Fig. 137. Eine Röhrenleitung führte das zum Auslaugen bestimmte

Fig. 137.



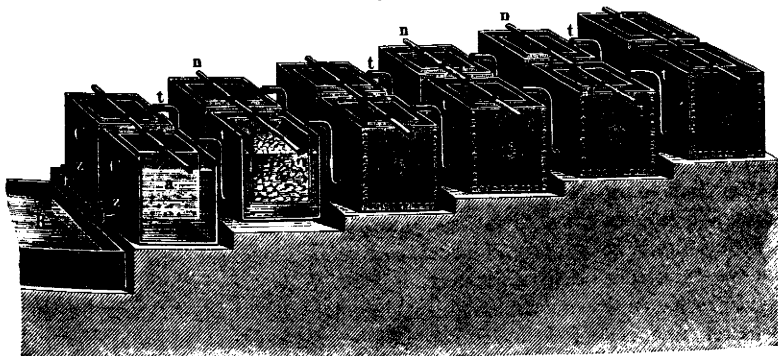
Wasser in die oberste Reihe der Kasten; die gebildete Lauge floss von **Auslaugen;** da durch die Hahnen r , r^1 , r^2 ... in die Kasten der zweiten Reihe und aus diesen in die der untersten Reihe ab, wo sie als fertige Lauge abgelassen wurde. Umgekehrt stürzte man die rohe Soda zuerst in die Kasten der untersten Reihe. Nachdem die schon ziemlich starke Lauge derselben in Berührung mit der frischen Rohsoda die volle Concentration erreicht hatte und abgelassen war, schaufelte man das einmal ausgelaugte Material hinauf in die Kasten der zweiten Reihe, von dort endlich, zum zweitenmal ausgelaugt, in die oberste Reihe in das frische Wasser. Darin zum drittenmal ausgezogen, stürzte man sie über die Halde. Eine Erwärmung des Wassers fand nicht statt, sofern man nicht die Sodakuchen noch heiss in die Kästen warf, ein keineswegs zu empfehlender Handgriff.

Es liegt zwar in diesem Verfahren eine stufenweise Erschöpfung der Soda bei einer stufenweisen Anreicherung der Lauge, aber das dreimalige Umschäufeln, die ungünstige Lage der Soda auf dem Boden, wo sie statt in den dünnsten nur in die stärkste Laugenschicht eingetaucht lag, die zu niedere oder unregelmässige Temperatur, die zu lange Dauer der Behandlung mit Wasser bei nur dreimaliger Auslaugung, — alles dies waren eben so viele Fehler, die sich in unvollkommener Erschöpfung der Soda, in zu schwachen und trüben Laugen, sowie in zu grossem Gehalt an Schwefelnatrium fühlbar machten.

Weit vollkommener ist die von Clement Desormes angegebene Auslaugung Fig. 138. Hält man ein Stück Zucker in einem Glase Wasser nur eben unter die Oberfläche eingetaucht, so löst es sich nach der täglichen

Apparat:
Desormes's.

Fig. 138.



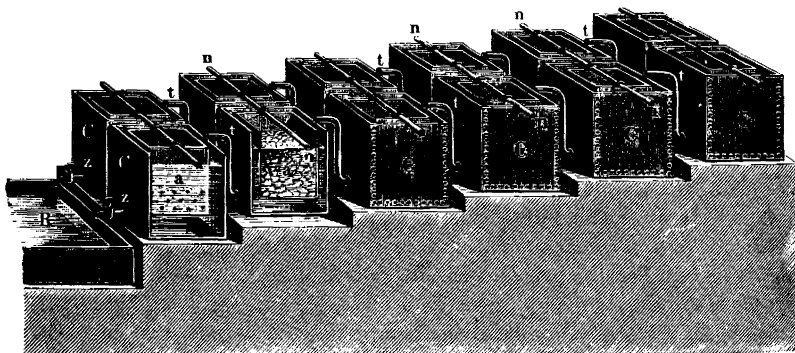
Erfahrung vielmal rascher, als wenn man es auf den Boden fallen lässt. In jenem Falle sieht man die gebildete Zuckerlösung in Streifen zu Boden sinken, während ihre Stelle bei dem noch ungelösten Zucker eben so stetig von frischem Wasser eingenommen wird. Am Boden des Glases bleibt die gebildete Zuckerlösung um den noch ungelösten Zucker und hält den Zutritt des Wassers ab; daher die Verlangsamung. Ganz

Auslaugen;
Desormes's
Apparat.

in demselben Sinne verfährt Desormes. Der Gedanke, der seiner Auslaugung zu Grunde liegt, ist: Aufhängung der Rohsoda in durchbrochenen Gefässen unter den Spiegel der Flüssigkeit in den Laugebehältern, um so eine beschleunigte Wirkung zu erzielen; zugleich ist damit aber eine methodische Behandlung verbunden, in welcher die verschiedenen zu einer Reihe vereinigten Behälter zusammenwirken.

Die rohe Soda kommt grob zerschlagen in Kästen von Eisenblech *aa*, Fig. 139, mit gelochten Wänden, welche mittelst Oesen und eines

Fig. 139.



durchgesteckten Stabes *nn* in die Auslaugebehälter eingehängt und unter den Spiegel der Flüssigkeit gesenkt werden. Die Auslaugebehälter *CCC...* stehen (etwa 10 bis 12 Stück) stufenweise angeordnet, gewöhnlich je zwei nebeneinander. Das Auslaugewasser tritt zuerst in die obersten Behälter, von da in die nächst tieferen u. s. f.; in entgegengesetzter Richtung werden die Kästen mit der Rohsoda erst in die untersten, nach einiger Zeit in die nächsthöheren Auslaugebehälter eingesenkt und so fort bis in die obersten, aus denen sie als Auslaugerückstand fortgeschafft wird. Auf diese Weise senkt sich die in den Zwischenräumen der Soda gebildete Auflösung immer nach dem Boden. Da man die Einrichtung getroffen hat, dass die Flüssigkeit stets vom Boden des oberen Behälters durch die Röhren *t, t* abfließt und von oben in den nächst tieferstehenden überfließt, so können die concentrirteren Schichten der Lauge und die verdünnteren sich nicht vermischen. Jede Beschickung eines der durchbrochenen Kasten kommt nacheinander in 10 bis 12 verschiedene Behälter mit immer schwächerer Lauge, zuletzt mit blossem Wasser; ebenso kommt das zufließende Wasser nacheinander mit 10 bis 12 Beschickungen von Rohsoda von zunehmendem Gehalt zuletzt mit ganz frischer zusammen. Es erfolgt ein stufenweises Ausziehen der Rohsoda bis zur Erschöpfung, mit einer ebenso stufenweise zunehmenden Anreicherung der Lauge bis zur gewünschten Concentration der Siedewürdigkeit.

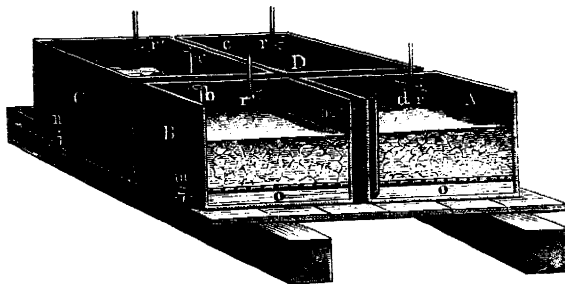
Zum bequemen Hinüberschaffen der eisernen Kasten mit der Soda aus einem Behälter in den anderen, ist an der Decke eine verschiebbare

Winde angebracht mit Ketten und Haken, welche letztere die Aufhängestangen erfassen. Neben jeder der beiden Stufenreihen von Laugebehältern läuft ein Dampfrohr zum Erwärmen des Laugewassers und der Laugen her. Die Temperatur der Behälter nimmt von oben nach unten stufenweise um etwas zu, also umgekehrt wie die Erschöpfung der Soda. Die Blechkasten fassen $\frac{1}{2}$ bis 1 Ctr. Rohsoda. Auf je 1000 Kilogr. in 24 Stunden auszulaugende Rohsoda hat man 40 bis 50 solcher Kästen zu rechnen.

Diese Art der Auslaugung nach Desormes hat sich in der Ausübung nicht in dem Grade bewährt, wie man bei ihrer sinnreichen Anlage hätte erwarten sollen. Sie arbeitet zwar so methodisch wie möglich und liefert hinreichend erschöpfte Rückstände und concentrirte Lösungen, aber sie leidet an wesentlichen Gebrechen, indem sie einer Hauptforderung nicht gehörig Rechnung trägt: der Erhaltung der Soda in einer der Auslaugung dienlichen Beschaffenheit. Durch die wiederholte Bewegung setzt sie sich in den Kästen zu viel zusammen, es geht viel Schlamm in die Laugen der Behälter durch, die Laugen fallen trüber aus, während sich die Löcher der Blechkasten gern verstopfen und oft nachgeholt werden müssen. Zudem erfordert Desormes' Methode mehr Arbeit als die übrigen Arten des Auslaugens, theils wegen des Uebertragens der rohen Soda von Behälter zu Behälter im Allgemeinen, aber auch weil die Soda dadurch ihre lockere Beschaffenheit einbüsst, sich schwieriger verhält und ein zehn- bis zwölfmal wiederholtes Auslaugen also zu langwierige Arbeit nöthig macht. Schon beim Schmelzen der Soda für diese Art des Auslaugens sucht man durch Verminderung des Versatzes mit Kalk und Kohle auf ein festeres Product hinzuwirken, welches weniger geneigt ist zu Schlamm zu zerfallen.

Die von J. Shanks*) (von St. Helens bei Liverpool) eingeführte Aus- Shanks' Apparat.

Fig. 140.



laugemethode, Fig. 140, neuerdings über England und den Continent viel verbreitet, scheint die älteren Arten des Auslaugens zu verdrängen und hat

*) Nach J. Muspratt ist sie auf dem Continent erfunden und von Dunlop zuerst zu St. Rollox bei Glasgow eingeführt.

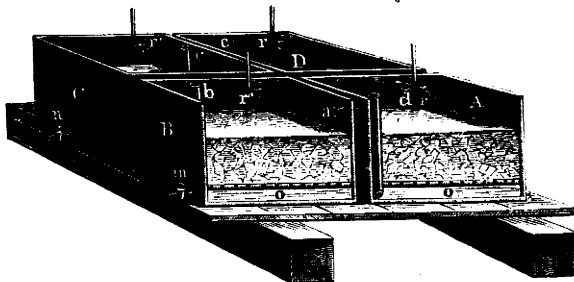
Auslaugen;
Shanks'
Apparat.

in der That entschiedene und die meisten Vorzüge. Sie behält den Grundgedanken von Cl. Desormes sowie die methodische Behandlung bei, bringt ihn aber in einer Weise zur Ausführung, wobei die eingebrachte Soda von Anfang bis zu Ende der Auslaugung unverrückt liegen, also auch ihre lockere Beschaffenheit erhalten bleibt, die ihr den Werth eines Filters verleiht. Sehr wesentlich wird dies durch den Umstand befördert, dass die Rohsoda während des Auslaugens nie anders in Flüssigkeit eingetaucht liegt und somit nicht mit ihrem vollen Gewichte, sondern nur mit dem Unterschied dieses Gewichtes und des der verdrängten Flüssigkeit auf die untersten Schichten drückt. Die Erhaltung der lockeren Beschaffenheit macht es möglich, die Rohsoda mit einer 4- bis 6maligen Behandlung zu erschöpfen. Mit dem Wegfall der Ueberführung der Rohsoda von einem Behälter zum andern folgt von selbst, dass die methodische Behandlung lediglich und einseitig durch Bewegung der Laugen bewerkstelligt wird. Während diese Bewegung bei Cl. Desormes durch die Anordnung der Behälter in Stufen erfolgt, geschieht sie bei Shanks, wo alle Behälter in einer Ebene stehen, durch hydrostatischen Druck nach dem Grundsatz der Verdrängung.

Die Auslauge-Vorrichtung von Shanks besteht aus 4 bis 6 grossen Behältern zu einem System vereinigt. Man findet sich am leichtesten zurecht, wenn man zuerst die Einrichtung der einzelnen Behälter und dann ihre Anordnung und ihr Zusammenwirken betrachtet.

Die Auslaugebehälter sind grosse, viereckige Kasten, Fig. 141,

Fig. 141.



aus etwa 2 Centimeter starken Platten zusammengefügt, meist 2,5 Meter im Geviert bei 2 Meter Tiefe. In der Höhe von 20 bis 25 Centimeter über dem wirklichen Boden ist ein falscher oder Seiheboden eingesetzt, mit etwa 1 Millimeter weiten Löchern. Auf diesen Boden wird die in faust- bis kopfgrosse Stücke zerschlagene Rohsoda eingetragen und in dem Kasten bis etwa $\frac{1}{5}$ seiner Höhe gleichmässig aufgeschichtet. Füllt man nun den Kasten mit Wasser bis die Soda damit bedeckt ist, so entsteht durch Aufnahme der löslichen Salze eine schwerere Flüssigkeit, die sich, die leichtere Flüssigkeit immer nach oben drängend, durch die eingeschich-

tete Soda herabsenkt, auf diesem Wege ununterbrochen verstärkt, und zwar um so mehr, als sich die verschiedenen Laugeschichten bei der Ruhe des Ganzen und der filterartigen Wirkung der Soda nur wenig mischen können. Nachdem sie so die höchste unter den Umständen mögliche Stärke erlangt hat, sinkt sie durch den gelochten Boden und sammelt sich in dem Zwischenraume *o, o* an.

Auslaugen-
Shanks'
Apparat.

Wie sich von selbst versteht ist der Vorgang wesentlich derselbe, wenn man die Rohsoda mit der schwächsten Lauge einer vorhergehenden Auslaugung übergießt.

In der That wird die Rohsoda jedes Kastens vier- bez. sechsmal hinter einander ausgezogen: als frische Soda mit der stärksten Lauge der vorletzten Operation, dann mit der nächst schwächeren u. s. f. zuletzt mit Wasser. In gleichem Schritt rückt die Entziehung der löslichen Salze der Rohsoda vor, bis diese zuletzt erschöpft ist, ausgestochen und weggeschafft wird. Der entleerte Kasten wird sogleich wieder mit frischer Soda gefüllt, worauf sich die stufenweise Auslaugung wie vorher wiederholt u. s. f.

Wie man sieht, setzt die Möglichkeit dieser Behandlung voraus, dass man jeden einzelnen Kasten beliebig zum ersten, zweiten, dritten, vierten u. s. f. in der Ordnung des Auslaugens machen kann. Zu dem Ende ist jeder Kasten mit einem Rohr *r, r', r'', r'''* zum Zuleiten des Wassers, wenn er den Schluss, ferner mit einem Hahn *m n* versehen zum Ablassen der siedewürdigen Lauge, wenn er den Anfang der Ordnung mit frischer Soda bildet. Ausserdem, und dies ist das Wesentlichste, vermitteln die Steigröhren *a, b, c, d* den Uebergang der Laugen von einem Behälter in den andern. Wie die Abbildung zeigt, sind sie aus zwei Schenkeln zusammengesetzt, einem aufrechtstehenden und einem wagerechten kürzeren, der durch die Wand in den nächsten Bottich mündet. Jedes Steigrohr hat sonach drei Mündungen: eine abgeschrägte unter den falschen Boden reichend, eine nach der Seite, eine nach oben. Durch die obere Oeffnung geht ein Stöpsel (auch wohl ein Ventil) um die senkrechten Schenkel unterhalb des seitlich einmündenden Rohrs nach Belieben zu schliessen. Lässt man nun in einen Kasten, der noch Lauge enthält, Wasser zufließen, so wird dieses obenauf schwimmen und da es sich in den Zwischenräumen der Soda mit der Lauge nicht mischt, diese durch seinen Druck zwingen, von unten auf in jenen Röhren zu steigen und endlich in den benachbarten Kasten überzufließen. Auf diese Art kann man die Lauge vollständig aus einem Kasten in den anderen hinüberreiben. Im zweiten Kasten wird die hinübergetriebene Lauge ebenso wirken, wie das Wasser im ersten, sie wird die stärkere Lauge aus diesem zweiten in den dritten treiben u. s. f. auch im vierten Kasten. So vollzieht sich die Bewegung der Zwischenlaugen, nicht die der stärksten und schwächsten Lauge. Jene, die höchst gesättigte, wird zuletzt unten durch den Hahn *m, n* zum Versieden abgelassen; die schwächste Lauge dagegen (vom Auswaschen der schon dreimal gelaugten Soda mit Wasser)

Anslaugen; muss durch eine Pumpe hinüber in den Kasten mit der zweimal ge-
Shanks' laugten Soda geschafft werden.
Apparat.

Der Zusammenhang der Arbeit mit diesem Apparat stellt sich nun dar wie folgt:

Es sei beispielsweise der Kasten *C* mit frischer Soda gefüllt, in *D* befindet sich dreimal ausgezogene, in *A* zweimal ausgezogene und in *B* einmal ausgezogene rohe Soda.

Die dreimal ausgezogene Soda in *D* hat das letzte Wasser zu bekommen. Zu dem Ende schliesst man das Steigrohr *c* und öffnet den Wasserhahn *r*.

Das einfließende Wasser verdrängt die schwache Lauge aus *D* nach *A*, die Lauge von *A* die aus *B*, von wo sie nach *C* zur frisch eingefüllten Soda abfließt. Nach diesem Wechsel bleibt alles mehrere Stunden in Ruhe; die Flüssigkeiten stehen überall (bis auf den durch die Verschiedenheit der specifischen Gewichte bedingten Unterschied) gleich.

Es folgt, nach hinreichender Zeit zur Lösung, das Ablassen der gesättigten Lauge aus *C* durch den Hahn *n*. Nachdem dieser wieder geschlossen, wird die schwächste Lauge aus *D* nach *A* hinübergepumpt; die Lauge von *A* geht dadurch nach *B*, die von *B* nach *C*.

Man schafft sofort den Rückstand der nunmehr erschöpften Soda aus *D* weg; ist dies geschehen und *D* frisch gefüllt, so wird das Steigrohr *d* geschlossen und das letzte Wasser durch *r''* auf *A* gelassen.

In derselben Weise werden nach und nach auch die Beschickungen der anderen Kasten erschöpft.

Bei der Auslaugung nach Shanks schmilzt man die Rohsoda, im Gegensatz zu der Auslaugung nach Desormes, mit etwas mehr Kohle und Kalk, um sie lockerer zu erhalten. Sie setzt sich demungeachtet während der Arbeit nur wenig zusammen. Um sich zu überzeugen wie die Auslaugung fortschreitet, prüft man die in die Kasten eingeschichtete Soda von Zeit zu Zeit mit einer dünnen zugespitzten Eisenstange, die man bis auf den durchlöcherten Boden einsticht. Völlig erschöpfte Soda fühlt sich gleichmässig wie Schlamm an; festere oder harte Theile beweisen vom Gegentheil. Die einzige Schwierigkeit macht das Erwärmen der Flüssigkeit. In die Kästen eingelegte Dampfrohre hindern beim Aus- und Eintragen der Soda, oder müssen zwischen den beiden Böden angebracht werden. Die Erhitzung von unten hat immer den Nachtheil, dass sie (sofern die Beschickung hinreichend weite Zwischenräume bietet) Strömungen hervorbringt, durch welche sich die dichtereren gesättigten Schichten der Lauge mit den schwächeren zum Nachtheil des Erfolgs mischen; oder wenn die Beschickung dicht liegt, wie in der Regel, dass die die Wärme vertheilenden Strömungen gar nicht zu Stande kommen und noch schädlichere örtliche Ueberhitzung stattfindet. Man hat daher öfter zu dem Hilfsmittel seine Zuflucht genommen, die Flüssigkeiten bei dem Durchgang durch die Steigrohre zu erwärmen, was um so leichter angeht, als man nicht über 40° C. bedarf. Die Steigrohre werden als-

dann ausserhalb der Kasten angebracht, in die sie nun von oben und von unten einmünden, und mit einem weiteren umhüllenden Rohr umgeben. Im Zwischenraum zwischen beiden bewegt sich der Dampfstrom in einer der Lauge entgegengesetzten Richtung. Wie sich von selbst versteht, gilt diese Schwierigkeit nicht für das blosse Wasser, welches man in dem Vorrathsbehälter, aus dem es in die Kasten abfliesst, wie gewöhnlich mit Dampf erwärmt.

Auslaugen;
die Rück-
stände.

Einfachheit und verhältnissmässige Wohlfeilheit der Einrichtung, Ersparniss an Arbeitslohn, Zweckmässigkeit für den Grossbetrieb und gute Beschaffenheit der Laugen, welche völlig klar und von hellweingelber Farbe erhalten werden, sind die wesentlichen Vorzüge der Methode nach Shanks.

Wie man auch beim Auslaugen mag verfahren haben, stets wird die gewonnene fertige Lauge, die eine zwischen etwa 24° bis 30° B. wechselnde Stärke besitzt, in Vorrathsbehälter abfliessen lassen, worin sie sich bis zur weiteren Verarbeitung klärt. Diese Vorrathsbehälter müssen, damit vorerst alles gelöst bleibt, erwärmt werden können, oder so angebracht sein, dass die Lauge nicht zu stark abkühlt.

Klären der
Lauge.

Durch das Auslaugen ist die Rohsoda in die löslichen in die Lauge übergegangenen Salze und in einen unlöslichen Rückstand geschieden. Dieser Rückstand enthält, neben den unwesentlicheren Bestandtheilen, allen Schwefel des Sulfats (bis auf unbedeutende Antheile, die in die Lauge übergehen), sammt dem zugesetzten Kalk. Er reagirt schwach alkalisch und besteht der Hauptsache nach aus kohlenisaurem Kalk, aus Aetzkalk und aus Einfach-Schwefelcalcium. So wie der Rückstand aus den Auslaugerkasten kommt, ist er eine feuchte, zarte, durch Schwefel-eisen schwarz gefärbte Masse. Sie zersetzt sich an der Luft alsbald unter Aufnahme von Sauerstoff und Kohlensäure; eine Veränderung, die je nach dem Zustand der Atmosphäre und Aufhäufung der Rückstände bald mehr bald weniger rasch und kräftig, aber immer erst nach Monaten und Jahren verläuft und darnach verschiedene Erscheinungen bietet. Sie schliesst im Allgemeinen stets damit ab, dass der Kalk in kohlenisauren, das Schwefelcalcium in schwefelsauren Kalk mit Spuren von Natronsalze, Eisenoxyd, Thonerde, Kieselerde u. s. w. und etwas freiem Schwefel übergeht. Solcher ausgewitterter Rückstand heisst in den deutschen Fabriken „Sodagyps“. Er erscheint dann gelbweiss und ziemlich trocken.

Die Erscheinungen bei der Verwitterung der schwarzen Sodarückstände an der Luft sind nun im Einzelnen folgende:

Bei trockenem Wetter ist die Einwirkung schwach und mit unerheblicher Entwicklung von Geruch. Bei feuchtem Wetter entwickelt sich Schwefelwasserstoff, aber in nicht allzubelästigender Weise. Zuerst oxydirt sich das Schwefeleisen zu Eisenoxyd, sei es direct oder schwefelsaures Eisenoxydul bildend, welches durch die vorhandenen Basen (Kalk etc.) weiter umgesetzt wird. Mit der Oxydation des Schwefeleisens wird Schwefelnatrium frei. Dieses und das Schwefelcalcium gehen zum Theil

Auslaunge-
rückstand.

in Aetznatron und Aetzkalk, weiterhin in die entsprechenden kohlen-sauren Salze über, während ihr Schwefel mit einem anderen Theil beider Sulfurete erst Bisulfurete, dann unterschwefligsaure Salze bildet. Das Natronsalz ist für längere Zeit beständig, der unterschwefligsaure Kalk setzt sich aber sofort in freien Schwefel und nacheinander in schwefligsauren und schwefelsauren Kalk um, der letztere zum Theil wieder mit kohlen-saurem Natron, in schwefelsaures Natron und kohlen-sauren Kalk. Der bei der Umsetzung der unterschwefligsauren Salze austretende Schwefel bildet mit Natron- und Kalk-Sulfuret ebenfalls Bisulfurete. In der That sind diese reichlich in der aus den Haufen aussickernden gelben, stark alkalischen Lauge (Drainflüssigkeit) enthalten; sie giebt mit Säuren reichlich Schwefelwasserstoff und ist eine, je nach der Feuchtigkeit der Witterung bald mehr bald weniger, concentrirte Lösung jener Polysulfurete mit unterschwefligsauren Salzen, schwefelsauren Kalk, Chlor-natrium und Chlorcalcium. Zuletzt gegen Ende der Verwitterung, wenn die Farbe der Rückstände ins gelbweisse übergegangen, kommt das Drainwasser nicht mehr gelb und alkalisch, sondern farblos mit viel schwefelsaurem Kalk.

In Fabriken, wo die Rückstände in klafferhohen Halden aufgehäuft liegen, nehmen die Erscheinungen eine Wendung, die lebhaft an Vulcanismus erinnert: Entwicklung von viel schwefliger Säure, Ausstossen von Dämpfen und Gasen, Zerklüften der Masse, Erglühen im Inneren, so dass man Nachts das Feuer durch die Klüfte sieht, Sublimation von Schwefel. Im Inneren der Masse findet man oft goldgelbe Krystalle von der Zusammensetzung $= \text{CaO}, \text{SO}_2 + 2 \text{CaS} + 6 \text{HO}$ (Kuhlmann). Der Schwefel, in frischen Massen etwa 30 Proc., geht in alten Massen auf 10 bis 15 Proc. zurück. Auch durch Ausziehen von mehrere Wochen altem Rückstand erhält man gelbgefärbte Laugen von der Art wie sie bei feuchter Witterung aus den Haufen von selbst absickern. Ihre Stärke geht bis zu 10° und 15° B.; auf Zusatz von Salzsäure lassen sie Schwefel und schwefelsauren Kalk fallen.

Wenn die Rückstände schon nach den Mischungsverhältnissen beim Schmelzen und nach der Behandlung beim Auslaugen verschieden ausfallen, so wachsen diese Verschiedenheiten noch je nach der Einwirkung der Luft und ihrer Dauer. Daraus erklären sich die Abweichungen der Analysen folgender Zusammenstellung zur Genüge.

	Dieuze		Ringkuhl	Liverpool		?	Glasgow	?
	Fabrik	Laboratorium		frisch	6 Wochen alt			
	W. Hofmann			Muspratt und Danson				
			Unger			Petersen	Brown	Kopp
Zweifach-Schwefelcalcium	—	—	4,67	5,97	0,62	—	3,58	—
Einfach- „	38,00	35,00	29,30	25,79	36,70	8,44	24,70	31,60
Aetzkalk	14,77	13,75	14,85	6,59	9,11	—	8,65	12,35
Kohlensaurer Kalk . . .	26,62	21,54	19,56	41,20	23,42	36,88	24,22	16,10
Schwefelsaurer Kalk . .	—	—	3,69	2,53	4,59	3,73	4,28	—
Schwefligsaurer Kalk . .	—	—	—	—	—	19,63	—	—
Unterschwefligsaurer Kalk	—	—	4,12	—	—	1,53	Spur	—
Schwefelnatrium	9,94	4,55	1,78	1,44	2,87	—	—	7,40
Eisenoxyd	2,60	—	3,70	—	—	1,34	5,72	—
Thonerde	2,91	—	—	8,91	7,40	—	—	—
Phosphorsaure Erden . .	—	—	—	—	—	—	—	—
Kieselsaure Bittererde . .	—	—	6,91	3,63	1,78	—	5,99	—
Kohle	5,35	2,84	2,60	—	—	5,87	12,71	13,45 ⁵⁾
Sand		3,15	3,09	—	—	6,29	5,74	
Wasser	—	3,82	6,05	3,86	13,51	10,26	3,46	19,10
Summa	102,94 ¹⁾	100,15 ²⁾	100,32	99,92	100,00	99,99 ³⁾	100,36 ⁴⁾	100,00

¹⁾ Dazu 2,60 schwefelsauren Kalk und 0,15 Chlornatrium. — ²⁾ Dazu 8,97 kieselsauren Kalk, 4,22 Schwefeleisen und 2,31 Bittererdealuminat. — ³⁾ Dabei 0,57 kohlensaures Natron, 1,74 kohlensaure Bittererde, 8,68 Thonerdenatronsilicat und 0,03 Chlornatrium. — ⁴⁾ Dabei 1,31 kohlensaures Natron. — ⁵⁾ Nebst schwefelsaurem Natron, Eisenoxyd und Thonerde.

Die Roh-
lauge;

Die aus den Laugebehältern gewonnene durch Absitzen geklärte „Rohlauge“ ist gelblich gefärbt und enthält beiläufig den vierten Theil ihres Gewichtes an Salzen aufgelöst. Mohr erhielt aus einer Rohlauge (von Matthes und Weber in Duisburg vom specifischen Gewicht = 1,254 bei 18,5° C.) 24,98 Proc. Salzlückstand. Dieser Salzlückstand ist ein Gemenge, in welchem kohlensaures Natron weit vorherrscht, es macht gegen $\frac{4}{6}$ vom Gewicht aus; dazu kommt als wesentlicher Bestandtheil noch Aetznatron bis zu $\frac{1}{6}$; das übrige $\frac{1}{6}$ kommt auf schwefelsaures Natron, Chlornatrium, Schwefelnatrium, schweflig- und unterschwefligsaures Natron, dann Cyan- (Ferrocyan-), Thonerde- und Kieselerdeverbindungen des Natrons und Schwefeleisen. Endlich sind vorhanden in kaum noch bestimmbar oder unbestimmbar Mengen: Phosphorsäure, Arsensäure, Fluor und Vanadinverbindungen.

chemischer
Bestand.

In nachstehenden Analysen des Salzlückstandes von Rohlaugen sind die zuletzt genannten Beimengungen nicht berücksichtigt und die Vertheilung der Bestandtheile ist so angegeben, wie man sie sich untereinander verbunden denkt.

	J. Brown		F. Mohr
	Englische Fabrik		Fabrik von Matthes u. Weber
Kohlensaures Natron	68,91	65,51	71,25
Natronhydrat	14,43	16,07	24,50
Schwefelnatrium	1,31	1,54	0,23
Schwefligsaures Natron	2,23	2,13	0,10
Unterschwefligsaures Natron	Spur	Spur	0,37
Schwefelsaures Natron	7,02	7,81	—
Chlornatrium	3,97	3,86	1,85
Cyannatrium	—	—	0,09
Natronsilicat	1,03	0,80	—
Natronaluminat	1,02	1,23	—
Thonerde	—	—	1,51
Kieselerde	—	—	0,17
Schwefeleisen	—	—	Spur
In Säure unlöslicher Rückstand	0,81	0,97	—
	100,73	99,92	100,07

Durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft lässt die Rohlauge einen thonerdehaltigen Niederschlag fallen, rascher durch Einleiten von Kohlensäure. Einen so erhaltenen Niederschlag fand Scheurer-Kestner zusammengesetzt in 100 Theilen aus:

32,32 Kieselerde, 43,45 Thonerde und 23,93 Wasser = 99,70 Gwthle.

Verdampft man Rohlauge durch Einkochen, so scheidet sich von einer gewissen Concentration an kohlen-saures Natron ab und diese Abscheidung dauert mit fortschreitender Verdampfung fort. Das Ausgeschiedene ist eine feinkörnige krystallinische Salzmasse, im Wesentlichen aus einfach gewässertem kohlen-sauren Natron (CO_2 , Na O , HO) bestehend. Natürlich werden im weiteren Verlauf der Verdampfung auch die übrigen Salze der Rohlauge zur Ausscheidung kommen, mehr oder weniger mit den begleitenden Natronsalzen gemengt. Dieser Vorgang ist, wie man sieht, dem sogenannten Soggen der Salzsoolen (S. 69) sehr ähnlich und ein wichtiger Kunstgriff in der Hand des Fabrikanten, der es ihm möglich macht, aus den Laugen verhältnissmässig hochhaltiges kohlen-saures Natron darzustellen und namentlich von dem Aetznatron zu scheiden. Das ausgesoggte Salz hat nach Umständen 80 bis 90 und oft mehr Alkalimetergrade. Man könnte versucht sein zu glauben, die Abscheidung der Salze finde in der durch die Menge und Löslichkeit der einzelnen Salze in Wasser bedingten Reihenfolge statt. Dies ist jedoch nicht so ohne Weiteres der Fall, weil die einzelnen Salze einen bedeutenden gegenseitigen Einfluss auf ihre Löslichkeit äussern, wenn sie gemeinschaftliche Bestandtheile einer Lauge bilden. Für die Praxis ist die genauere Kenntniss dieses Vorgangs von Wichtigkeit. Als man z. B. eine Lauge (a) bis zur ersten Salzausscheidung einkochte und dann bei sieben verschiedenen Concentrationsgraden Proben des ausgeschiedenen Salzes nahm (das Volum der Lauge bis zum Erscheinen des Salzes = 100 gesetzt), so ergaben diese folgenden Bestand:

Die Roh-
lauge;

Verhalten
beim Sieden

	Lauge (a)	Rückständiges Volum der Lauge zur Zeit der Probenahme						
		27 Proc.	24 Proc.	20 Proc.	15 Proc.	10 Proc.	5 Proc.	2,5 Proc.
Kohlensaures Natron	81,6	88,2	90,4	88,8	85,2	71,3	67,1	43,3
Natronhydrat	8,2	2,9	4,0	5,7	8,0	10,6	14,3	27,7
Schwefelnatrium	0,1	Spur	Spur	Spur	Spur	0,01	0,35	1,3
Chlornatrium	5,9	2,8	2,6	2,7	4,3	6,4	9,3	20,3
Schwefelsaures Natron	4,3	1,4	1,5	1,4	2,5	9,8	6,8	2,6
Kiesel- und Thonerde	1,2	4,2	0,9	0,8	0,6	1,2	1,1	4,6
Schwefeleisen		Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	0,1	0,2
	101,3	99,5	99,4	99,4	100,6	99,3	99,0	100,0

Die aufeinander folgenden Salzausscheidungen sind demnach an Grädigkeit des Alkalimeters, an Gehalt des einen oder anderen Salzes sehr verschieden. Diese Verschiedenheiten werden aber mit der Beschaffenheit der Lauge wechseln und gelten im Allgemeinen folgende Regeln:

In Laugen, welche neben kohlensaurem Natron und Aetznatron Chlornatrium und schwefelsaures Natron enthalten, hat das letztere stets das Bestreben, zuerst dem kohlensauren Natron in der Ausscheidung zu folgen; das Chlornatrium sehr gegen Ende. Je caustischer die Lauge, um so vollständiger scheiden sich beide begleitende Salze ab. Das Aetznatron häuft sich in der Mutterlauge und bewirkt, wenn es sich concentrirt, zuletzt fast vollständige Ausscheidung sämtlicher übrigen Salze.

Was das ausgesoggte Salz betrifft, so fällt dies bei Chlornatriumgehalt der Lauge anfangs am hochgrädigsten,

die Grädigkeit nimmt lange Zeit stetig ab, steigert sich aber gegen Ende wieder durch Beimengung von kaustischem Natron. — Aus Laugen, die kein Chlornatrium enthalten, namentlich wenn sie sehr kaustisch sind, ist der Alkalimetergrad anfangs am niedrigsten, steigt aber stetig bis zu Ende der Ausscheidung. Sind die Laugen zugleich an Chlornatrium und an schwefelsaurem Natron reich, so ist der Alkalimetergrad anfangs ebenfalls schwach, steigt aber nach der Abscheidung des schwefelsauren Natrons, bleibt dann eine Zeit lang ziemlich unverändert und fällt zuletzt wieder, wenn die Ausscheidung des Chlornatriums reichlich wird; nur wenn solche Laugen ausserdem sehr kaustisch sind, scheidet sich das Chlornatrium schon früher ab und die Grädigkeit des Soggesalzes steigt gegen Ende (Kolb).

Rohlauge;
Verhalten
beim Sieden.

Nach dem chemischen Bestand der Rohlaugen lässt sich mit Hülfe dieser Regeln der Erfolg beim Versieden im Voraus ermessen. Bei gegebener Beschaffenheit der Rohlauge ist die Concentration derselben, oder was dasselbe sagen will, ihre Volumverminderung durch das Versieden, ein Anhaltspunkt für die Beschaffenheit des ausgesogtten Salzes. Wenn man daher die Pfannen aicht und die Bruchtheile ihres Rauminhaltes mit Theilstrichen bezeichnet, so lassen sich die dem jedesmaligen massgebenden Stand der Flüssigkeit entsprechenden Salzausscheidungen trennen. Sie stellen dann Sodasorten von bestimmten Abstufungen der Grädigkeit und Reinheit dar, die zur Befriedigung der sehr verschiedenen Anforderungen der Abnehmer oder zu sonstiger Weiterverarbeitung verwendbar sind.

Nicht minder wichtig für die Praxis wie die Abscheidung der verschiedenen Natronsalze ist der Gehalt der Rohlaugen an Schwefeleisen und das Verhalten dieses Körpers beim Sieden. In der rohen Soda ist stets Eisen vorhanden und zwar als Eisenoxyd; dies verwandelt sich beim Auslaugen in Einfachschwefeleisen. Es bleibt als solches zurück, wenn kein Schwefelnatrium auftritt, ein übrigens seltener Fall; die Lauge ist alsdann farblos. Kommt, wie fast immer, Schwefelnatrium ins Spiel, so geht das Einfach-Schwefeleisen als Doppelt-Schwefeleisen in die Lauge über und färbt diese in der Verdünnung bräunlichgelb, bei steigender Concentration grün, endlich tief rothbraun. Die Färbung hat nichts mit den Ferrocyanverbindungen der Lauge zu thun; sie beruht auch keineswegs in einer blossen Auflösung von Schwefeleisen durch Schwefelnatrium; ihre Ursache ist vielmehr eine Verbindung beider Körper in zur Zeit nicht genau bekannten Verhältnissen, wahrscheinlich $= 2\text{FeS}_2, \text{NaS}^*)$. Die an sich gallertartige, schwarzgrüne Verbindung ist in kalten verdünnten Laugen nicht eigentlich gelöst, sondern nur im Zustand einer

*) Eine Verbindung dieser Zusammensetzung mit gleichen Eigenschaften hat Stromeyer beschrieben. Eine ähnliche erhielt E. Kopp, der ihr die Zusammensetzung $\text{Fe}_4 \text{Na}_3 \text{S}_3$ giebt; sie verwandelt sich nach ihm in feuchter kohlensäurehaltiger Luft in 2CO_2 NaO und $\text{Fe}_4 \text{NaS}_3$.

Rohlauge;
Verhalten
beim Sieden.

der wahren Lösung sehr ähnlichen Aufquellung, etwa wie Leim oder Kleister in vielem Wasser; sie setzt sich daraus allmählich nach mehrtägigem ruhigen Stehen ab, unter Entfärbung der Lauge. Die Laugen nehmen in der Hitze mehr davon auf, ebenso bei höherer Concentration; in beiden Fällen scheint sich die Verbindung wirklich zu lösen. Beim Verdünnen der concentrirten Laugen sowie beim Erkalten der heissen Laugen setzt sich ein Theil der Eisenverbindung als Niederschlag ab. Sie ist aus den Laugen durch Chlornatrium und durch Ammoniaksalze in hinreichender Menge fällbar. Schon sehr kleine Mengen der Verbindung genügen, um die Lauge merklich zu färben; eine Lösung eines sodahaltigen Salzgemenges mit 0,016 Grm. Schwefeleisen und 0,090 Grm. Schwefelnatrium in 100 CC. Wasser erschien schwarzgrün, in 4000 CC. Wasser flaschengrün, in 8000 Liter Wasser blassgrün und in 16000 CC. Wasser noch deutlich gefärbt.

Das ausgesoggte Salz ist bei gutartigen Laugen weiss; sind die Laugen stark mit Schwefelnatrium und Eisen behaftet, gelb, oft ziegelroth, namentlich an der Oberfläche der einzelnen Ausschöpfungen und gegen Ende des Versiedens. Auch diese Färbung rührt nur von der Verbindung des Schwefeleisens mit Schwefelnatrium her. Die beiden Sulfüre einzeln färben die Soda nicht. Bringt man ein Gemenge von beiden zur Trockne, so bleibt eine schwarze Masse mit rothem Reflex. Weisser Soda zugesetzt, färbt sie diese, zu 1 Proc. entschieden gelb, zu 5 Proc. ziegelroth. Wird beim Soggen erhaltene ziegelrothe Soda gegläht, calcinirt oder geschmolzen, so wird sie weiss, färbt sich aber in feuchter Luft, auch in feuchtem Wasserstoff, wieder röthlich oder gelb. Längere Zeit der Luft ausgesetzt, wird das ziegelrothe Salz ockerfarbig. Das Schwefelnatrium oxydirt sich dabei zuerst in unterschwefligsaures Natron; dann das Schwefeleisen zu schwefelsaurem Eisen, welches unter dem Einfluss des kohlensauren Natrons in Eisenoxydulhydrat, zuletzt in Eisenoxydhydrat übergeht (Kolb).

Versieden.

In den Fabriken hat die Art der Verarbeitung der Rohlauge im Laufe der Zeit wesentliche Aenderungen erfahren, wobei das beschriebene Verhalten derselben bald mehr bald weniger in Betracht kommt.

Während man früher die Rohlauge im Ganzen bis nahe zur Trockne verdampfte und ein weniger reines Product erhielt mit viel Aetznatron (10 bis 17 Proc.), pflegt man heutzutage fast überall den rationelleren Weg einzuschlagen und die Rohlauge durch Aussoggen in ein reineres Salz zu calcinirter Soda und in eine Mutterlauge zu scheiden, welche zur Verarbeitung auf Aetznatron dient.

Zum Abdampfen bedient man sich grosser Pfannen von Eisenblech, die man soviel als möglich mit der aus den Schmelzöfen u. s. f. abziehenden Hitze betreibt. Zur bessern Ausnutzung der Hitze stellt man mehrere Pfannen hintereinander, so dass die hinteren als Vorwärmer dienen. Sie dürfen auf dem Boden keine hervorstehenden Blechkanten und Nietnägeln haben, weil diese die Rührwerkzeuge im Losarbeiten der Salz-

niederschläge hindern, die immer zum Festbacken neigen. Die Pfannen sind entweder für gewöhnliche Heizung unter dem Boden, oder für ober-schlächtige Feuerung eingerichtet. Die Pfannen der ersten Art bieten weniger Anlass zu Verunreinigung der Lauge und sind für die Arbeiter bequemer zum Umrühren und Auskrücken der Salzniederschläge, aber sie bedingen auch unvollständigere Ausnutzung der Wärme und geringere Haltbarkeit, weil der vom Feuer getroffene Theil des Bodens leichter durchbrennt, namentlich wenn sich Salzkrusten festsetzen. Pfannen mit ober-schlächtigem Feuer gewähren raschere und vortheilhaftere Verdampfung, bei grosser Schonung der Pfannen, aber sie sind weniger bequem für den Arbeiter und führen fortgerissene Flugasche und dergleichen in die Lauge. Um diese Verunreinigung zu mindern, giebt man ihnen eine hohe Feuerbrücke und vermeidet enge Circulation, die einen scharfen Zug giebt. Bei den ober-schlächtig geheizten Pfannen findet das Sieden ausschliesslich von der Oberfläche aus statt; die Oberfläche bedeckt sich allmählich mit Salzkrusten, welche untergerührt werden müssen, um die Abdampfung nicht zu stören. Da die Feuergase stets Kohlensäure und bei Steinkohlenfeuer auch schweflige Säure mit sich führen, so wirken diese bei der unmittelbaren Berührung mit der Lauge auf die Natronsalze. Es verwandelt sich viel Aetznatron in kohlen-saures Natron, ein Theil von diesem aber auch in schweflig-saures und durch weitere Oxydation in schwefelsaures Natron.

Versieden;
die Pfannen.

Damit man das Salz, wie es sich im Verlauf des Abdampfens nach und nach ausscheidet, leichter zusammenkrücken und bequemer ausschöpfen kann, giebt man dem Boden an einer der Längsseiten eine Einbiegung in Form einer Rinne. Das in dieser ausserhalb des Feuergangs liegenden Vertiefung sich sammelnde und zusammengekrückte Salz ist dem Aufbrennen nicht mehr ausgesetzt und kann daselbst leicht mit den Schöpfkellen aufgenommen werden. Die von Gamble angegebenen „Bootpfannen“ sind in gewissem Sinn die Umkehrung der vorigen. Die Pfanne von 10 Meter Länge und 2 bis $2\frac{1}{2}$ Meter Breite hat einen schiff-förmigen (daher der Name) halbrund vertieften Boden und ist auf ein durchbrochenes Gewölbe über den Feuergängen so aufgestellt, dass das Feuer nur den ansteigenden Theil des Bodens den beiden Längsseiten entlang, nicht aber die tiefste ($2\frac{1}{2}$ Meter) Stelle in der Mitte bestreicht. Eben an dieser tiefsten Stelle sammelt sich natürlich das ausgeschiedene Salz. Auf diese Weise erfüllt die Bootpfanne den gleichen Zweck wie die gewöhnlichen Pfannen, aber das Salz ist unbequemer auszuschöpfen, weil es sich nicht am Rande, sondern in der Mitte sammelt.

Gewöhn-
liche Pfannen.Boot-
pfannen.

Eine dritte Art von Pfannen sind die von Gossage angegebenen „Doppelpfannen“. Je zwei nebeneinander liegende Pfannen, von denen nur die eine mit Feuerung versehen zum Versieden der Lauge dient, sind durch Röhren mit einander verbunden. Sobald die Concentration in der heizbaren Pfanne so weit vorgeschritten ist und die Ausscheidung des Salzes beginnt, setzt man die Lauge mittelst einer Pumpe der Art

Doppel-
pfannen.

in Bewegung, dass die concentrirteste Lauge stets nach der nicht geheizten Pfanne hinübergetrieben wird, in dieser das Salz absetzt und von da wieder zurückfliesst.

Die zuerst beschriebenen einfachen Pfannen mit seitlicher Rinne im Boden und Heizung von unten sind immer noch die verbreitetsten.

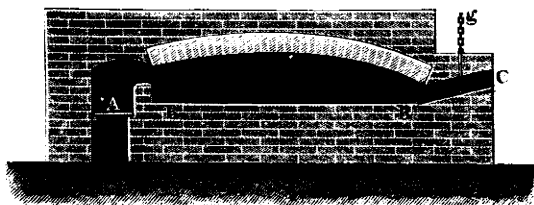
Carbonisiren.

In vielen Sodafabriken pflegte man die Lauge vor dem Versieden in Thürmen zu „carbonisiren“. Diese Thürme (aus Bleiblech etc.) waren mit übereinander und abwechselnd gestellten, etwas geneigten Eisenplatten versehen. Während man die Lauge über diese Platten in dünnen Schichten langsam herabfliessen und die Gase einer Feuerung entgegenströmen liess, wirkten sie auf die ausgebreitete Oberfläche der Lauge ein. Das Aetznatron wurde in kohlsaures verwandelt und die Lauge zugleich vorgewärmt und etwas concentrirt. Man hat diese Thürme zum Theil beibehalten, mehr zu dem letzteren Zwecke als um zu carbonisiren.

Calciniröfen.

Die durch Eindampfen erhaltene Salzmasse wird in jedem Fall calcinirt, d. h. in einem einfachen Flammofen durchgeglüht, um die Soda zur Trockne zu bringen, das gebundene Wasser auszutreiben, das anhängende Aetznatron mehr oder weniger in kohlsaures zu verwandeln. Auch ein Theil des Schwefelnatriums geht unter Einwirkung von Wasserdampf und Kohlensäure in kohlsaures, das meiste durch Oxydation in schwefelsaures Natron über. Die geglühte lose, weisse Salzmasse ist nun Handelswaare als „calcinirte Soda“ oder „Sodasalz“. Der Calcinirofen, Fig. 142 hat eine ebene und zwar sehr geräumige Sohle *B* bei verhält-

Fig. 142.



nismässig kleiner Feuerung *A*. Die Flamme, nachdem sie über die Soda in *B* weggegangen, entweicht durch *C* mit dem Register *g* zu anderweitiger Ausnutzung (Abdampfen) und dann nach dem Kamin. Ein guter Calcinirofen muss eine möglichst gleichmässige, aber nicht zu hohe Glühhitze geben, bei der die Soda nirgends in Fluss kommt. Ein fleissiges Umarbeiten durch die Arbeitsthüren mit spatelartigen Rührern und Zertheilung der sich bildenden Knollen sind unerlässlich.

Nach dem älteren Verfahren versott man die Rohlauge in den Pfannen, bis sie zu einer feuchten Salzmasse gestand, die man aus den meist auf den Calciniröfen gestellten Pfannen in diesen hinabstürzte und in

Sodasalz verwandelte, auch mitunter für besonders hochgrädige Waare wieder auflöste und ein zweitesmal calcinirte (A). Ein anderer Weg für reineres Product bestand darin, dass man die eingedampfte Salzmasse eine Zeitlang in Haufen an der Luft liegen liess; Aetznatron und Schwefelnatrium zogen Wasser an, zerflossen und sickerten als Lauge durch die Salzmasse ab. Das rückständige reinere Salz (B) wurde dann entweder einfach calcinirt (C) oder ebenfalls raffinirt, d. h. wieder aufgelöst und zum zweitenmal calcinirt (D). In diesen Producten fand aus einer englischen Fabrik:

	J. Brown							
	A		B		C		D	
Kohlensaures Natron	71,61	70,46	79,64	80,92	84,00	83,76	84,31	84,72
Aetznatron	11,23	13,13	2,71	3,92	1,06	0,73	Spur	0,28
Schwefelnatrium	—	—	Spur	0,23	—	—	—	—
Schwefligsaures Natron	1,12	1,14	1,24	1,11	Spur	0,39	Spur	—
Schwefelsaures Natron	10,20	9,15	8,64	7,43	8,56	9,49	10,26	9,76
Chlornatrium	3,05	4,28	4,13	3,14	3,22	3,29	3,48	3,14
Natronaluminat	0,92	0,73	1,18	1,01	1,01	0,62	0,63	0,72
Kieselsaures Natron	1,04	0,99	1,23	1,32	0,98	0,78	0,41	0,32
Wasser	—	—	—	—	—	—	—	—
Unlösliches	0,32	0,46	0,97	0,77	0,72	0,85	0,25	0,50
	99,49	100,34	99,74 *)	99,85 *)	99,55	99,91	99,34	99,44

*) Mit Spuren von unterschwefligsaurem Natron.

Verarbeitung der
Rohlauge;

Wie man sieht, bleibt sich der Gehalt an Chlornatrium in allen diesen Sodasorten so gut wie gleich, auch das schwefelsaure Natron ziemlich. Das Chlornatrium rührt von unzersetzttem Kochsalz im Sulfat her und geht als durchlaufender Posten durch den Schmelz- und Auslaugeprocess. Das schwefelsaure Natron nimmt durch das wiederholte Calciniren um etwas durch die Oxydation des schwefligsauren Natrons (oder Schwefelnatriums) zu. Am meisten vermehrt sich der Gehalt an kohlensaurem Natron, theils durch Aufnahme von Kohlensäure durch das Aetznatron, theils durch die Reinigung mittelst des Zerfliessenlassens desselben an der Luft. Wie der Unterschied von (B) und (C) an die Hand giebt, sind durch diesen Kunstgriff $\frac{7}{10}$ bis $\frac{8}{10}$ des Aetznatrons entfernt.

Neues
Verfahren.

Das neuere Verfahren der Behandlung der Rohlauge besteht im Wesentlichen darin, dass man durch Verdampfen im Sieden das kohlensaure Natron zwingt, sich als einfach gewässertes Salz durch Soggen auszuschcheiden, so lange als es noch in einer für die praktischen Verhältnisse genügenden Reinheit fällt, worauf die rückständige Mutterlauge für sich verarbeitet wird.

Man bringt die in die Pfanne abgelassene klare Lauge rasch zum Sieden. Ist die Concentration so weit fortgeschritten, dass das kohlensaure Natron anfängt sich abzuscheiden, was nach 2 bis 3 Stunden eintritt, so krückt man dieses unter fortdauerndem Sieden in die Vertiefung der Pfanne zusammen und schöpft das gewonnene Salz von Zeit zu Zeit in trichterartige eiserne Kasten aus. Diese sind zur Seite der Pfanne und zwar so über einer Rinne aufgestellt, dass die anhängende nach unten abziehende Lauge in die Pfanne zurückfliesst. Nach weiteren 9 bis 10 Stunden ist die Lauge durch die Ausscheidung des Soggesalzes und die Verdunstung auf etwa die Hälfte ihres anfänglichen Volums gekommen. Der Betrag der Salze, die das kohlensaure Natron begleiten, hat sich natürlich entsprechend vermehrt; um sie wieder auf ein unschädliches Mass zurückzuführen, füllt man die Pfanne wieder mit frischer Lauge aus den Vorwärmern auf und fährt fort zu sieden und das gesoggte Salz auszuschöpfen. Auf diese Weise wird alle 24 Stunden zweimal Lauge aufgefüllt und viermal Soggesalz ausgezogen. Mit dem Verlauf der Arbeit ändert sich der Bestand von dem Inhalt der Pfanne mehr und mehr; da ihm durch das Soggen fortwährend kohlensaures Natron entzogen, auf der anderen Seite aber immer frische Lauge mit den begleitenden Salzen zugeführt wird, aber die letzteren keineswegs in demselben Verhältnisse sich ausscheiden, so muss sich der Inhalt der Pfanne allmählich für diese Nebenbestandtheile, namentlich für die löslicheren, das Aetznatron, Schwefelnatrium u. s. w. anreichern. Zuletzt kommt man auf einen Punkt, wo die Mischung des Pfanneninhalts der Art ist, dass das Salz durch Soggen nicht mehr rein genug ausfallen würde. Der Inhalt der Pfannen wird dann als Mutterlauge angesprochen. Wann dieser Zeitpunkt eintritt, hängt sehr von der Beschaffenheit der Rohlauge ab;

bei unreiner tritt er oft schon nach 8 Tagen, bei reineren erst nach 20 Versieden. und mehr Tagen ein.

Die Rohlauge ändert während des Versiedens nicht bloss ihren chemischen Bestand, sondern auch in der S. 441 beschriebenen Weise ihr äusseres Ansehen sehr auffallend. Anfangs hellwein- oder bräunlichgelb, wird sie nach einiger Zeit grün und zuletzt ziegelroth, aber ohne Trübung als klare vollkommene Lösung. Dies ist die Farbe der Mutterlauge. Wenn auch das ausgeschöpfte Soggesalz auf den Trichtern zum Abtropfen roth gefärbt erscheint, so ist dies zwar ein Zeichen von sehr schwefelhaltiger Lauge, aber man muss sich dadurch nicht irre machen lassen, denn die rothe Färbung rührt, wie oben erwähnt, von nur geringen Beimengungen Schwefeleisen-Schwefelnatrium her und verschwindet beim Calciniren wieder vollständig.

Neues Verfahren.

Eine Probe solcher sehr ätznatronreicher, rother Soda ergab nach Kolb:

Kohlensaures Natron . . .	43,28
Natronhydrat . . .	27,74
Schwefelnatrium . . .	1,25
Chlornatrium . . .	20,30
Schwefelsaures Natron . . .	2,57
Schwefeleisen . . .	0,23
Kiesel- und Thonerde . . .	4,45
	<hr/>
	99,82

Man lässt das Salz ehe es in den Calcinirofen gebracht wird, entweder nur auf den Trichtern einfach abtropfen, oder wäscht es auch wohl mit einer reineren Sodalösung. Neuerdings hat man an einigen Orten angefangen, das ausgeschöpfte Salz auf Centrifugen, ähnlich wie sie in den Zuckerfabriken üblich, zu „schleudern“, um es vollständiger von der Mutterlauge zu befreien. Darüber liegen jedoch noch wenig Erfahrungen vor.

Für die Behandlung des ausgesotteten Salzes in dem Calcinirofen gelten die schon oben (S. 446) aufgestellten Regeln. Das calcinirte Salz ist als „Sodasalz“ für den Handel fertig. Für gewisse Verwendungen (feinere Glassorten z. B.) wird es auch wohl raffinirt, d. h. ein zweitesmal aufgelöst, versotten und calcinirt.

Sodasalz.

Folgende Analysen verschiedener Sodasorten ohne nähere Angabe der Darstellungsweise mögen hier noch eine Stelle finden. Nro. 1 von Ringkuhl bei Cassel, Nro. 2 im Jura zu Glas gebraucht, Nro. 3 und 4 aus der Fabrik von Muspratt (Liverpool), die letztere raffinirt zum Schmelzen von Spiegelglas:

Sodasalz.

	1.	2.	3.	4.
	Unger	Bolley	Muspratt und Danson	Muspratt und Danson
	Sodasalz	Sodasalz	Sodasalz	Raffinirte Soda
Kohlensaures Natron .	62,13	80,64	77,08	78,55
Aetznatron	17,20	—	4,88	4,15
Schwefelnatrium . . .	—	0,55	0,63	—
Schwefligsaures Natron	0,35	—	—	—
Schwefelsaures Natron	8,66	0,65	5,11	1,70
Kieselsaures Natron .	2,56	—	2,40	0,25
Natronaluminat . . .	1,11	—	—	—
Chlornatrium	3,41	7,66	7,13	5,62
Kohlensaurer Kalk . .	—	—	0,32	0,33
Eisenoxyd	—	0,55	0,32	0,27
Unlösliches	0,62	1,29	0,66	0,48
Wasser	3,96	8,43	1,06	8,65
	100,00	99,77	99,99*)	100,00

*) Dabei 0,20 kohlensaures Kali und 0,20 Schwefelcalcium.

Mutterlauge.

In früherer Zeit bis zu Anfang der funfziger Jahre pflegte man die vorzugsweise Aetznatron enthaltenden Mutterlaugen ebenfalls auf Sodasalz zu verarbeiten. Nach der gewöhnlichsten Art wurden sie dann mit Sägespänen vermischt, zur Trockne gebracht und calcinirt. In der Glühhitze zersetzte sich die organische Substanz der Sägespäne, theils durch die Flamme des Calcinirherdes, theils durch das Wasser des Aetznatrons oxydirt, unter Bildung von kohlensaurem (vorübergehend auch wohl oxalsaurem) Natron. Das Aetznatron geht ganz, das Schwefelnatrium theilweise in solches über, ein Theil auch in schwefelsaures Natron. Schwefeleisen wird zu Eisenoxyd. Man zog zuletzt das calcinirte Salz mit Rohlauge aus, die man dann entweder mit der übrigen Rohlauge wie gewöhnlich weiter, oder für sich auf raffinirte Soda verarbeitete.

Heutzutage wird die Mutterlauge stets auf Aetznatron verarbeitet.

Was die Stärke des Sodasalzes anbelangt, so richtet sich diese wesentlich nach dem Markte, d. h. nach den Anforderungen der Abnehmer. In Deutschland, wo die Fabrikanten unmittelbar an die Verbraucher verkaufen, ist das Geschäft dadurch sehr erschwert, dass man jeden nach

seiner Gewohnheit bedienen muss, also Soda von fast allen Grädigkeiten verlangt wird. Man hilft sich durch Mischen von geringen mit hochgrädigen Sorten, auch Zusatz von Kochsalz und dergleichen. In England, wo die Soda, bis auf wenige Ausnahmen von ganz grossen Abnehmern, nur an Zwischenhändler abgesetzt wird, die den Markt versehen, sind die Fabrikanten im Vorthail, insofern weit weniger verschiedenartige Waare verlangt wird.

Krystallisirte Soda.

Wenn heissgesättigte Lösungen von kohlensaurem Natron durch Erkalten zum Krystallisiren gebracht werden, so schiesst dieses Salz mit 10 Atomen Wasser in grossen wohlausgebildeten Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systems an. Insofern der Unterschied der Löslichkeit bei der Siedhitze und bei der gewöhnlichen Temperatur günstig ist, fällt der Anschuss sehr reichlich, insofern die Laugen, wie sie in den Sodafabriken erhalten werden, kein dem kohlen sauren Natron isomorphes Salz enthalten, auch ungewöhnlich rein aus. Man kann aber von der Gewinnung des kohlen sauren Natrons durch Krystallisiren in diesem Sinn demungeachtet nur beschränkten Gebrauch machen, weil die Krystalle 62,9 Proc. Wasser enthalten, ein Betrag, der für den Transport etc. zu stark ins Gewicht fällt. Man pflegt daher den grössten Theil der fabricirten Soda ($\frac{3}{5}$ und mehr) als Sodasalz und nur den kleineren Theil als krystallisirte Soda in den Handel zu bringen.

Einige Fabrikanten verwenden die weniger reinen Sorten von durch Soggen gewonnener Soda, die doch wieder aufgelöst werden muss, andere das gewöhnliche Sodasalz, noch andere raffinirtes Sodasalz. Man löst die Soda in eisernen Gefässen durch Einhängen in einer Art Korb und Zuleiten von Dampf bis zum Sieden. Die Lauge von 30° bis 32° B. kommt dann, nachdem sie sich geklärt hat, in halbrunde gusseiserne Kessel von 1,5 bis 2 Meter Durchmesser zum Krystallisiren. Nach 4 bis 6 Tagen ist die Krystallisation geschehen, die, um schöne Krystalle zu erhalten, nicht übereilt werden darf. Nachdem die Mutterlauge abgelassen ist, werden die Krystalle ausgebrochen, getrocknet und verpackt. Um das Heraus schaffen der Krystalle aus den Kesseln zu erleichtern, bedient man sich hier und da kleinerer und leichter Krystallisirgefässe, die man mit Krahnen aufhebt und bis an den Rand in heisses Wasser taucht. Durch die Erwärmung der Metallwand löst sich der Anschuss durch beginnendes Schmelzen einer dünnen Schicht von selbst und kann dann herausgenommen werden.

Da das krystallisirte kohlen saure Natron an der Luft verwittert, bei etwa 38° C. sich in einfach gewässertes verwandelt und schon in gelinder Hitze in seinem Krystallwasser schmilzt, so darf es füglich nur an der Luft bei höchstens 18° C. getrocknet und auch dieses nicht zu lange fortgesetzt werden.

Krystallisierte Soda.

Brown fand in zwei Proben krystallisirter Soda:

Kohlensaures Natron	36,48	36,93
Wasser	62,16	62,21
Schwefelsaures Natron	0,94	0,54
Chlornatrium	0,42	0,32
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Die Sodafabrication nach Leblanc's Methode ist mit sehr erheblichen Verlusten an Material verbunden: Schon bei dem Sulfatbetrieb gehen nach C. R. Wright in geschlossenen Oefen von 1 Proc. und darunter bis zu 6 Proc., in offenen Oefen $12\frac{1}{2}$ Proc. Schwefelsäure verloren. Im Sodabetrieb berechnet sich der Verlust von Natrium nach ihm

in unzersetztem Sulfat auf	$3\frac{1}{2}$ Proc.
in unlöslichen Natronverbindungen auf	$5\frac{1}{2}$ "
in verflüchtigtem Natrium beim Schmelzen auf	1 "
durch unvollständiges Auslaugen auf	$3\frac{1}{2}$ "
im Abdampfen und Calciniren auf	$6\frac{1}{2}$ "

im Ganzen auf 20 Proc.

Hargreaves schlägt den Verlust aus diesen und einigen anderen Quellen etwas geringer, nämlich zu 14 bis 15 Proc. an, wie er denn auch in verschiedenen Fabriken sehr ungleich sein mag.

Aetznatronbetrieb.

Allgemeines.

Durch die frühere Sodafabrikation in allen Stufenfolgen des Processes zieht sich das Bestreben, die 6 bis 12 Proc. Aetznatron der Rohsoda möglichst in kohlensaures Natron zu verwandeln; so durch das Carbonisiren in den Thürmen, das Calciniren der Soda, der Mutterlauge mit Sägespänen u. s. w. Nun wird aber ein grosser Theil Soda in den Künsten nicht als solche, sondern als Aetznatron verwendet. Während also der Sodafabrikant das Aetznatron, namentlich der Mutterlauge, unter Aufwand von Kosten und Arbeit zu Soda verarbeitet, macht der Seifensieder z. B. aus derselben Soda mit neuem Aufwand von Arbeit und Kosten wieder Aetznatron. Gossage hatte daher vollkommen recht, wenn er den Widerspruch in diesem Verfahren als einen „Fortschritt rückwärts“ bezeichnete. Auch dadurch wurde natürlich dieser Widerspruch nicht aufgehoben, dass die Sodafabrikanten aus Soda mit Kalk bereitetes Aetznatron in den Handel brachten. Es war daher eine sehr wichtige Wendung und Erleichterung des Sodabetriebs, als man anfang das in der rohen Soda enthaltene Aetznatron, als solches und ohne es erst in kohlensaures Natron zu verwandeln, als Handelswaare im Grossen darzustellen. Den Anstoss dazu gab zuerst Gossage durch sein Patent vom Jahre 1853.

Bei dem vorhin erwähnten Verfahren wurde die Soda mit Kalk ätzend gemacht, die Aetzlauge von dem Kalk geschieden, abgedampft und als Lauge von dem specifischen Gewicht 1,34 bis 1,45 versendet. Dieser bekanntlich auch im Kleinen befolgte Weg ist in mehreren Beziehungen schwierig und kostspielig. Wenn der zugesetzte gebrannte und gelöschte Kalk gehörig wirken soll, muss die Sodalösung verdünnt sein, d. h. ein specifisches Gewicht von 1,12 höchstens haben. Man erhält daher sehr verdünnte Aetznatronlösung, die mit Kosten und Aufwand an Zeit verdampft werden muss und dabei auch wohl Gelegenheit findet, wieder Kohlensäure aufzunehmen. Man hat vorgeschlagen, sie in den Dampfkesseln zu concentriren, die man dann mit der verdünnten Lauge statt mit Wasser speist. Ein weiterer Uebelstand liegt in der Trennung des gebildeten kohlen-sauren Kalks von der Lauge. Er hat die Form eines zarten Schlamms, den man nur durch Absitzenlassen und Auswaschen trennen kann. Man erhält so auf der einen Seite dünne Waschwasser, die man als Wasser zum Auflösen der nächsten Portion Soda benutzt, auf der anderen Seite Kalkschlamm, der auch bei sorgfältigstem Waschen Aetznatron zurückhält (2 bis 6 Proc. nach Kynaston), und deshalb am besten beim Schmelzen des Glaubersalzes zum Schmelzen der Rohsoda, oder durch Glühen und Löschen wiederholt zum Ätzen gebraucht wird. Anstatt calcinirte Soda hat man auch wohl gleich die Rohlauge aus der rohen Soda ätzend gemacht, die jedoch bei ihrem specifischen Gewicht von 1,25 bis 1,26 ebenfalls zuvor verdünnt werden muss. Insofern endlich die fabrikmässig gewonnene Aetzlauge gegen $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes Wasser enthält, vertheuert sie das Aetznatron durch hohe Transportkosten. — In einer englischen Natronlauge des Handels z. B. von 1,34 specif. Gew. fand Bolley zu 31 Proc. Natronhydrat. Man pflegte daher die Lauge soweit einzudampfen, dass sie nach dem Erkalten fest wurde und in dieser Form, wo sie etwa noch $\frac{1}{3}$ Wasser enthält, zu versenden.

Aetznatron
mit Kalk;

Inzwischen ist dieser Weg der fabrikmässigen Gewinnung von Aetznatron mit Kalk in den Hintergrund getreten, seit man es unmittelbar und ohne Kalk aus den Mutterlaugen herstellt.

Die durch Versieden der Sodarohlange auf einfach gewässertes kohlen-saures Natron bleibende Mutterlauge (S. 450) ist eine klare Flüssigkeit von ziegelrother Farbe. Sie enthält noch alles Aetznatron und Schwefelnatrium als wesentliche Bestandtheile; dazu kommen verschiedene andere Salze des Natrons in erheblicher Menge, nämlich kohlen-saures, schwefelsaures Natron, Chlornatrium, dann sehr kleine Mengen von schweflig-, von unterschwefligsaurem Natron und Ferrocyan-natrium. Die hochrothbraune Farbe verdankt sie der S. 443 beschriebenen Verbindung des Schwefeleisens mit Schwefelnatrium. Endlich finden sich in der Mutterlauge noch die in der Rohlauge in verschwindender Menge nachgewiesenen Körper, wie Thonerde, Kalk, Kieselerde, oder in Spuren vorhandene Körper, wie Phosphorsäure, Vanadin, Fluor, Arsen.

Aus Soda-
mutterlauge.

Aetznatron
aus Soda-
mutterlauge;
Rothlauge.

Man pflegt die braunrothe Mutterlauge, oder „Rothlauge“, heiss in Behälter abzulassen, in denen sie bis zur weiteren Verarbeitung auf Aetznatron einige Zeit vorrätig bleibt. Während des Erkaltes setzt sie an die Wände eine mehrere Zoll starke krystallinische weisse Rinde an von kohlensaurem, unterschwefligsaurem Natron, Chlor-, Fluornatrium u. a. m. Am dritten Tage, wenn die Temperatur auf 30° bis 40° C. gesunken ist, legt sich über die weisse Schicht eine blutrothe, in kleinen aber deutlichen Octaëdern krystallisirt, die an der Luft zu einer gelblichen pulverigen Masse verwittern. Diese Krystalle sind nicht etwa die Verbindung von Schwefeleisen mit Schwefelnatrium, obwohl das erstere allerdings den zufälligen färbenden Gemengtheil ausmacht. Man fand in den rothen Krystallen nämlich: Phosphorsäure, Arsensäure, Kieselerde, Fluor, Eisen, Thonerde, Natron und Vanadin. Dieses rothe Salz giebt mit Wasser eine dunkelgrüne Lösung, die sich bei der Siedhitze fast vollständig entfärbt unter Absatz eines dunkelgrünen Niederschlags, der aus Schwefeleisen mit Thonerde und Kieselerde besteht. Durch Verdampfen der Flüssigkeit und mehrmaliges Umkrystallisiren scheiden sich Eisen und Thonerde vollständig ab und man erhält ein Salz in wasserhellen Krystallen. Das Schwefeleisen und die Thonerde sind daher keine wesentlichen Bestandtheile; dagegen ist die Kieselerde ein solcher für das rothe, nicht aber für das daraus gewonnene farblose Salz. Die Analysen führten zu folgenden Formeln:

für das blutrothe Salz $= 2(3\text{NaO}, \text{PO}_3) + \text{NaO}, \text{SiO}_2 + \text{NaFl} + 40\text{HO}$,

für das farblose Salz $= 2(3\text{NaO}, \text{PO}_3) + \text{NaFl} + 38\text{HO}$

worin ein Theil der Phosphorsäure durch Arsensäure (bis zu 0,54 Proc.) und durch Vanadinsäure (bis zu 1,01 Proc.) vertreten ist (Baumgarten).

Die von diesen Absätzen abgelassene Mutterlauge ist nun das Material für die weitere Verarbeitung.

Das jetzt übliche Verfahren, welches lediglich im Verdampfen der Rothlauge, Behandeln mit Chilisalpeter*) und Schmelzen in glühendem Fluss besteht, ist sehr einfach, billig und handlich.

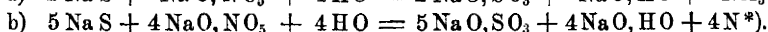
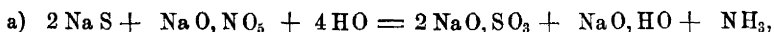
Manche haben der Anwendung des Salpeters einen Zusatz von etwas Chlorkalk vorausgehen lassen, aber die Anwendung dieses Mittels hat das Missliche, dass dadurch leicht Aetznatron, auch stets ein Theil des kohlensauren Natrons unter Bildung von kohlensaurem Kalk, zu Chlor-natrium umgesetzt wird.

Wirkung
d. Salpeters.

Durch den Zusatz von Chilisalpeter oxydiren sich das schwefligsaure, das unterschwefligsaure Natron, das Schwefelnatrium, das Schwefeleisen; endlich die Cyan- (Ferrocyan-) Verbindungen des Natrons. Versetzt man die Rothlauge sogleich mit Salpeter und kocht sie dann ein, so beginnt die Reaction. Das schweflig- und unterschwefligsaure Natron oxydiren sich zuerst; bei der Siedetemperatur zwischen 127° bis 143° auch das Schwefelnatrium und zwar ruhig, indem sie sich in schwefelsaures

*) Sie ist schon 1845 von G. Brown vorgeschlagen.

Natron, der Salpeter zu salpetrigsaurem Natron verwandeln; auch das Schwefeleisen wird zum Theil zu Eisenoxyd. Findet der Zusatz von Salpeter statt, wenn die Concentration der Rothlauge höher gestiegen, bei dem Siedepunkt von 154° und darüber, so ist die Umsetzung eingreifender; das Schwefelnatrium wird mit dem Salpeter ebenfalls zu schwefelsaurem Natron, aber unter Bildung von Aetznatron und reichlicher Entwicklung von Ammoniak (a). Setzt man den Salpeter endlich bei einer grösseren Concentration der Lauge zu, so entstehen dieselben Salze, aber unter heftiger Entwicklung von Stickstoff (b). Man hat diese Vorgänge durch folgende vermuthungsweise aufgestellte Formeln versinnlicht:



Der Angriff der Cyanverbindungen erfolgt erst, wenn alles Wasser der Lauge verdampft und die Masse in feurigen Fluss übergegangen ist; sie erfolgt ebenfalls unter Ammoniak- und starker Gasentbindung (Sauerstoff aus dem Salpeter, Stickstoff aus dem Cyan?) und Abscheidung von Kohlenstoff als Graphit**), der an die Oberfläche tritt, wo er allmählich verbrennt. Wirft man den Salpeter erst ein, nachdem der Verdampfungsrückstand der Lauge in glühenden Fluss gekommen, so ist die Reaction am heftigsten, die Masse steigt, sprüht Wolken von feinen Aetznatrontröpfchen, der Graphit verbrennt rascher. Auf diese Art werden alle Ferrocyänverbindungen vollständig zersetzt, das Eisen scheidet sich, wie das des Schwefeleisens, als Oxyd ab (Pauli).

In der praktischen Ausführung beginnt man damit, vorerst die Lauge von den das Aetznatron und Schwefelnatrium begleitenden Salzen möglichst zu befreien. Ein Theil hat sich schon in den Behältern beim Aufbewahren ausgeschieden. Bei dem nun folgenden Versieden scheidet sich mit steigender Concentration noch ein weiterer Antheil aus. Wenn die Lauge ein specifisches Gewicht von 1,5 erreicht hat, sind diese Salze bis auf einen unbedeutenden Rückhalt entfernt. Am vollständigsten gelingt ihre Entfernung, wenn man die Lauge nun mit etwas Salpeter versetzt, mit dem Versieden bis zum specifischen Gewicht 1,6 (Siedepunkt = 130°C.) fortfährt und erkalten lässt; theils während des Kochens, theils während des Erkaltes fällt dann der Rest der begleitenden Salze.

Nach dieser vorbereitenden Reinigung der einen oder anderen Art wird die Lauge in gusseisernen Kesseln weiter concentrirt bis zu dem

*) Nach Muspratt werden auch das schweflig- und das unterschwefligsaure Natron, einzeln oder beide zusammen, durch das salpetersaure Natron so oxydirt, dass sich schwefelsaures Natron und Ammoniak bildet.

**) Einige Fabrikanten sind geneigt den Graphit aus dem Angriff des Gusseisens der Kesselwände herzuleiten. Dieser Ansicht widerspricht jedoch die Thatsache, dass der Graphit nicht in Folge allmählicher Ansammlung, sondern plötzlich auftritt (Pauli).

Aetznatron
aus Soda-
mutterlauge;

Grade, bei welchem man den Salpeter (bez. den Rest des Salpeters) zuffügt. Manche wählen dazu diejenige Concentration, bei der ein Tropfen auf einer kalten Blechtafel sofort fest wird. Am gewöhnlichsten setzt man das Versieden fort, bis der Inhalt des Kessels in rothglühenden Fluss gekommen. Man setzt nun den Salpeter allmählich und in kleinen Portionen zu, sowohl um das Steigen als auch um das Versprühen des Aetznatrons durch die Gasentwicklung zu mässigen. Es treten dann die bereits beschriebenen Erscheinungen bei heftiger Gasentwicklung ein, zuletzt die Ausscheidung und Verbrennung des Graphits. In manchen Fabriken ist das Auftreten von Graphit nicht beobachtet, vermuthlich weil die Sodarohlaugen nicht hinreichend Cyanverbindungen enthalten. Wo er sich zeigt, erscheint er als eine durch die Glühfarbe leicht zu unterscheidende Masse, die auf der Oberfläche umhertreibend mit den aufeinanderfolgenden Zusätzen von Salpeter unter glänzender Feuererscheinung verbrennt. Ist aller Graphit zerstört und zeigen die auf Blech erkalteten Proben die richtige Beschaffenheit, so ist die Arbeit mit dem Salpeter beendet. Der Verbrauch an diesem Salz ist je nach der Beschaffenheit der Lauge verschieden, von $1\frac{1}{2}$ bis mitunter 7 Proc., meist $2\frac{1}{2}$ bis gegen 4 Proc. des fertigen Aetznatrons.

Gewinnung
im Grossen.

Zu diesem Zeitpunkt sind alle Schwefelverbindungen des Natrons in schwefelsaures Natron verwandelt, alles Eisen als Oxyd niedergeschlagen, aber in dem geschmolzenen Aetznatron vertheilt; die erkalteten Tropfen erstarren zu einer gleichförmigen rothbraunen Masse. Auf diese Weise wäre zwar die chemische, nicht aber die mechanische Abscheidung des Eisens erreicht, die eine ebenso wesentliche Bedingung ist. Zu diesem Zweck bedient man sich des einfachen Kunstgriffs, das Aetznatron längere Zeit im glühenden Fluss zu erhalten. Bekanntlich zieht sich gefälltes Eisenoxyd durch Glühen zusammen, wird dichter und schwerer, um so mehr, je höher die Temperatur. Dasselbe geschieht nun bei fortwährendem Schmelzen der Masse im Kessel und die Folge ist, dass sich das dichter gewordene Eisenoxyd alsbald in der ruhig fliessenden Masse nach unten absetzt. Erstarrte Proben des über dem braunrothen Absatze stehenden Flusses zeigen alsdann eine ziemlich weisse Farbe, welche unter Umständen von dreierlei verschiedenen Schattirungen ist: sie sticht entweder ins Gelbliche, oder ist rein weiss, oder sticht ins blaugrüne. Das gelbliche Aetznatron enthält noch nachweisbar Eisenoxyd, wohl mechanisch eingemengt, möglicher Weise auch zu geringen Antheilen gelöst*). Durch Schmelzen mit stärkerem Versatz an Salpeter bis zu einem gewissen Ueberschuss verwandelt sich das gelbliche Aetznatron in das grünliche. Die grünliche Färbung rührt von mangansaurem und vanadin-

*) Nach Pauli vermag schmelzendes Aetznatron den 7000sten Theil seines Gewichts Eisenoxyd zu lösen, welches sich beim Auflösen in Wasser daraus wieder niederschlägt; nach Kolb ist das Eisenoxyd unter allen Umständen in Aetznatron völlig unlöslich.

saurem Natron in sehr geringen Mengen her (Baumgarten). Hat man den Zusatz von Salpeter genau getroffen, so dass kein Ueberschuss vorhanden ist, oder zerstört man beide Metallsäuren durch ein Reductionsmittel, so geht das grünliche Aetznatron in das rein weisse über. Als Reductionsmittel dient gepulverter Schwefel, den man in kleinen Kellen einträgt, bis die Proben farblos erscheinen. Das grüne und das weisse Aetznatron sind hochhaltiger als das gelbe. Den Gewohnheiten der Abnehmer entsprechend fabricirt man meist alle drei Sorten.

Nachdem sich das Eisenoxyd so weit als möglich abgesetzt, schöpft man das klare Aetznatron vorsichtig, um den Bodensatz nicht aufzurühren, mit eisernen Löffeln ab. In England giesst man es in eisenblechene grosse Töpfe mit engem Hals, worin es erstarrt. Die Fugen der Töpfe sind mit Gyps gedichtet, der Hals wird vor dem Versenden verlöthet. Die Abnehmer entleeren die Töpfe einfach durch Ablöthen des Verschlusses und Einleiten eines Dampfstrahls in die umgekehrt gestellte Flasche, der den Inhalt rasch auflöst. In Deutschland giesst man das ausgeschöpfte Aetznatron in flache Formen von Eisenblech mit umgebogenem Rand. Die Gefässe zum Ausgiessen des Aetznatrons müssen durchaus trocken sein, weil es sonst mit Explosion umhergeschleudert wird. Im Erstarren zieht es sich von selbst von der Metallfläche in plattenförmigen Stücken los, die man zerschlägt und in dicht gefugte, mit Papier ausgekleidete Fässer verpackt. Um dem Zerfliessen, welches sich auf dem Transport trotz aller Sorgfalt bei der Verpackung nicht ganz verhindern lässt, zu begegnen, pflegt man während des Füllens einen Strom von Kohlensäure in die Fässer zu leiten. Die einzelnen Brocken überziehen sich so mit einer dünnen Rinde von kohlensaurem Natron, welches nicht zerfliesslich ist und eine schützende Decke gegen die Feuchtigkeit der Luft gewährt.

Wie die nachstehenden Analysen von verschiedenen fabrikmässig gewonnenen Sorten Aetznatron zeigen, bringt man den Gehalt durchschnittlich auf etwa 60 Procent, bald mehr, bald etwas weniger. Die Probe Nro. 3 ist offenbar absichtlich mit Chlornatrium versetzt; die Probe Nro. 4 nur bis zum Erstarrungspunkt verdampft, nicht geschmolzen.

Aetznatron
aus Soda-
mutterlauge;

Chemischer
Bestand.

Aetznatron
aus Soda-
mutterlange;
Bestand.

	1. Renner	2. Renner	3. Reichardt krystallisirt, weiss	4. Chandelon Gaskell, Deacon u. Co.
Natron	56,49	49,71	41,34	50,5
Gebundenes Wasser	16,40	14,43	11,99	14,7
Natronhydrat	72,89	64,14	53,33	65,2
Kohlensaures Natron	9,20	4,11	—	Spur
Schwefelsaures „	14,90	27,53	—	Spur
Unterschwefligsaures Natron	—	—	—	0,5
Chlornatrium . . .	—	—	33,28	1,8
Kohlensaurer Kalk	1,38	—	—	—
Unlösliche Theile .	0,10	1,03	1,23	—
Ueberschüssiges Wasser	1,53	3,12	10,50	32,5
	100,00	99,93	98,34	100,0*)

*) Mit Spuren von Eisenoxyd.

Man sieht im Allgemeinen, dass das in obiger Weise gewonnene Aetznatron zwischen 20 und 30 Proc. kohlensaures, schwefelsaures Natron und fremde Gemengtheile überhaupt enthält, wozu noch etwas Chlornatrium, Thonerde, Eisenoxyd und Kieselerde kommen, welche letztere in obigen Analysen nicht berücksichtigt sind. Dass die beiden letzten Proben der Tabelle völlig frei sein sollen von schwefelsaurem Natron, ist durchaus unwahrscheinlich. Kohlensaurer oder Aetzkalk löst sich sehr reichlich in schmelzendem Aetznatron, scheidet sich aber beim Auflösen wieder ab.

Verfahren
in St. Helens

Die Thonerde, die sich in Laugen leicht löst, scheidet sich beim Schmelzen des Aetznatrons, umgekehrt wie der kohlensaure Kalk, wieder aus. In den Union Alkali Works (St. Helens) besteht ein darauf und auf die Schwerlöslichkeit der Natronsalze in schmelzendem Aetznatron gegründetes Verfahren, um das durch Schmelzen mit Salpeter bereitete Aetznatron zu reinigen. In grossen gusseisernen Kesseln schmilzt man mehrere Tonnen (zu 20 Ctr.) auf einmal. Wenn es nicht schon vorher stark geschmolzen war, so scheiden sich das kohlensaure Natron und die anderen Salze an der Oberfläche aus und werden abgeschäumt. Die ge-

schmolzene Masse bleibt eine Nacht hindurch in rothglühendem Fluss und wird am nächsten Tage abgezogen und zum Verkauf fertig gemacht. Sie enthält nur noch eine Spur kohlenaures Natron. Die Wände des Kessels finden sich mit einer blumenkohlähnlichen Masse überzogen aus schwefelsaurem Natron, Chlornatrium, Kalk, Thonerde, Eisenoxyd und Kieselerde.

Aetznatron
aus Soda-
mutterlauge;

Die Fabrikation des Aetznatrons durch Schmelzen der eingesottenen Rothlauge mit Salpeter ist mit einigen Unbequemlichkeiten behaftet. Zum Theil gehört hierher das Umhersprühen von feinertheiltem Aetznatron aus dem Kessel, weit mehr der Angriff des Aetznatrons auf das Gusseisen, das alsbald schadhaft und an unganzen Stellen in Folge fehlerhaften Gusses rasch durchfressen wird. Man kann die schadhaften Kessel, nach dem Ausbessern, beim Betrieb auf krystallisirte Soda verwenden. Auch das blanke Metall scheint angegriffen zu werden; ein Stück in die Lauge gehängtes Schmiedeeisen nimmt an Gewicht ab (Pauli). Der bedeutendste Uebelstand ist, dass sich das Eisenoxyd doch nur unvollkommen abscheidet. Zwar wird die darüberstehende Schmelze nahe oder völlig frei davon, aber es setzt sich nicht dicht am Boden zusammen, sondern sammelt sich nur in der unteren Schichte der Schmelze im Bauch des Kessels, die ein Gemenge von Aetznatron und darin schwebendem Eisenoxyd ist. Man erhält daher jederzeit neben dem käuflichen Aetznatron einen Rest von braunrothem, welches man umarbeiten oder sonst verwerthen muss. Die Menge desselben ist namentlich darum nicht unbedeutend, weil man wegen der stürmischen Reaction stets nur in Kesseln von mässiger Grösse, etwa 1,5 bis 2 Meter Durchmesser, arbeiten und auch diese wegen des Steigens nicht vollfüllen kann. Durch Zusammenschmelzen des rothen Antheils von einer Anzahl Operationen im Ganzen liesse sich wohl ein zweiter Guss von weissem Aetznatron gewinnen.

Uebelstände

Um den Salpeter ganz oder theilweise zu ersparen, hat man mehrfach die Entschwefung der Laugen durch billigere Hilfsmittel versucht, die jedoch wegen Umständlichkeit des Verfahrens und anderer Schwierigkeiten wegen kaum Eingang gefunden haben.

Hierher gehört die Oxydation der Laugen mit atmosphärischer Luft. Sie ist schon in dem Patent von Gossage vom Jahr 1853 angewendet. Er liess die Laugen in einem Kokethurm (ähnlich dem S. 440 ff. beschriebenen) einem Luftstrom entgegenlaufen, wobei sich das Schwefelnatrium oxydirte und das Schwefeleisen niederschlug. Durch Zusatz von etwas Chlorkalk wurde auch das unterschwefligsaure Natron oxydirt. Die durch Absetzen geklärte Lauge, auf das specifische Gewicht 1,45 gebracht, setzte die fremden Salze ab und wurde nach deren Entfernung weiter concentrirt. — Umgekehrt treibt Hargreaves die Luft mittelst eines Dampfstroms durch die Lauge. — Ordway vermengt die Lauge mit gepulvertem Rotheisenstein, verdampft zur Trockne und setzt die auf diese Art porös gemachte lockere Masse der Luft aus. Durch Aus-

Oxydation
mit atmosphä-
rischer Luft.

Aetznatron
aus Soda-
mutterlauge;

laugen wird das Eisenoxyd wieder entfernt. — Habich schlug die Entschwefelung durch gepulverten Spatheisenstein, Balard durch Bleisalze, Prückner durch Kupferoxyd vor. Nach Kolb soll man den Zweck sehr gut durch Zusatz von Eisenvitriol, unter Vermeidung von Ueberschuss, erreichen. Der Vitriol setzt sich mit dem Schwefelnatrium zu schwefelsaurem Natron und zu Schwefeleisen um, welches in der Lauge nun unlöslich, sich leicht absetzt.

Durch Kry-
stallisation.

Deacon empfiehlt den Weg der Krystallisation zur Darstellung von reinerem Aetznatron. Man versiedet die Lauge bis ihr Siedepunkt auf 177° C. gestiegen ist, lässt sie erkalten bis auf 70° C. und bringt sie dann in dünnwandige gusseiserne Kessel von Halbkugelform mit einem Zapfen in der tiefsten Stelle. Es setzen sich während der Abkühlung Krystalle von gewässertem Aetznatron an, die man fortwachsen lässt, bis die Lauge auf etwa 50° C. erkaltet ist. Durch Ziehen des Zapfens entfernt man die Mutterlauge (die man bei der nächsten Arbeit wieder zusetzt), lässt die Krystalle gut abtropfen, schmilzt sie durch Erwärmen des mit Dampfmantel versehenen Krystallisirgefässes und lässt die geschmolzene Masse in die Versandtgefässe zum Erstarren laufen. Die gewonnenen Krystalle sind von genügender Reinheit für den Verkauf, aber sie enthalten weit mehr Wasser als das geschmolzene Aetznatron. O. Hermes erhielt aus Laugen von 1,385 specif. Gew. durch Erkalten auf 0° C. grosse, glasartige, farblose und durchsichtige rhombische Prismen, die bei + 6° C. anfangen zu schmelzen. Die wiedererstarrete Masse hat das spezifische Gewicht 1,405. Die Krystalle enthalten 8 Atom Wasser ($\text{NaO}, 8\text{HO}$) oder 69,9 Proc. Wasser auf 30,1 Natron und sollen auch aus den gewöhnlichen Laugen der Fabriken sehr rein anschliessen.

Theorie des Sodaprocesses nach Leblanc.

Dumas's
Theorie.

Die Erklärung des Sodaprocesses leidet — so bemerkt A. W. Hofmann mit Recht — wie das Studium aller Schmelz- und Glühprocesse überhaupt, an der Mangelhaftigkeit der Hülfsmittel der Beobachtung, welche für Glühtemperaturen meist weder berechnet noch anwendbar sind. Insofern kann daher die späte Aufnahme der Untersuchung über die Theorie des Sodaprocesses nach mehr als 50jähriger Praxis, die Unvollkommenheit in einigen, der Widerspruch in anderen Punkten, von denen sie sich zur Zeit nicht ganz zu befreien vermochte, nicht besonders befremden.

Die erste Erklärung, und zwar auf dem Wege der blossen Hypothese, versuchte Dumas im Jahre 1830. Gestützt auf die Thatsache, dass die erprobte Vorschrift von Leblanc nicht gleichen Atomen, sondern ziemlich nahe 2 Atomen schwefelsauren Natrons auf 3 Atome kohlensauren Kalk entspricht, ausgehend ferner von der Voraussetzung, dass Schwefelcalcium hinreichend löslich, um sich bei dem Hinzukommen von Wasser mit

dem gebildeten kohlen sauren Natron wieder rückwärts in kohlen sauren Kalk und Schwefelnatrium umzusetzen, — nahm Dumas an, dass jene Vorschrift auf die Bildung eines Calciumoxysulfurets ($= \text{CaO}, 2 \text{CaS}$ *) ausgehe, dessen völlige Unlöslichkeit das gleichzeitig gebildete kohlen saure Natron vor secundären Umsetzungen schütze. Nach dieser sinnreichen Hypothese von Dumas entsteht beim Schmelzen der Ingredienzien zu Soda, durch Umsetzung des schwefelsauren Natrons mit dem kohlen sauren Kalk, sofort kohlen saures Natron und schwefelsaurer Kalk; dieser durch die Kohle zu Schwefelcalcium reducirt, verbindet sich dann mit dem Ueberschuss des in der Hitze kaustisch gewordenen Kalks zu jenem Oxysulfuret.

Dumas's
Theorie;

Später wollte Unger aus der Untersuchung der Rückstände vom Auslaugen der rohen Soda eine andere Zusammensetzung des Oxysulfurets, nämlich nach der Formel $\text{CaO}, 3 \text{CaS}$ gefunden haben, während Kynaston schliessen zu müssen glaubte, dass beim Schmelzen von Rohsoda nicht eine Verbindung des Schwefelcalciums mit Kalk, sondern mit kohlen saurem Kalk auftrete ($\text{CaO}, \text{CO}_2 + 2 \text{CaS}$).

Die Ansicht von Dumas, nachdem sie ohne Widerspruch angenommen und im Wesentlichen lange Zeit gegolten, erwies sich auf die Dauer nicht stichhaltig; namentlich seit mehr wissenschaftliche Bildung in die Praxis übergegangen, haben sich dagegen mannichfache Bedenken erhoben. Zunächst, weil jene Verbindung, das Oxysulfuret, ganz hypothetisch, unbekannt und von Niemand für sich dargestellt worden. Dubrunfaut fand im Jahre 1850, dass mehr als 1 Atom Kalk auf 1 Atom schwefelsaures Natron nicht wesentlich nöthig ist, dass vielmehr auch gleiche Atome beider Salze zusammengeschmolzen nach dem Auslaugen kohlen saures Natron geben, während 1 Atom Schwefelcalcium, völlig oder nahezu unlöslich, zurückbleibt. Auf denselben Schluss wurde Gossage durch seine Beobachtungen und Versuche geführt, die ihm ebenfalls die Unlöslichkeit des Schwefelcalciums an sich bestätigten. Scheurer-Kestner fand, als er die Zersetzung von kohlen saurem Natron durch frischen Auslaugerückstand untersuchte, dass Aetznatron und Schwefelnatrium dabei durchaus niemals in proportionalen Mengen auftreten, wie es doch sein müsste, wenn die Zersetzung von einem Oxysulfuret ausginge. Ähnliches fand auch Pelouze. Der Letztere macht noch weiter geltend: Die Rohsoda enthalte kein Aetznatron und könne kein solches enthalten; denn Aetznatron und kohlen saurer Kalk setzen sich im Schmelzen zu Aetzkalk und kohlen saurem Natron um. Da nun beim Auslaugen Aetznatron erhalten wird, so kann dies nur durch die Wirkung von freiem Kalk entstanden sein, nicht sowohl aber durch an Schwefelcalcium gebundenen Kalk.

Zweifel
dagegen.

Zu diesen starken Zweifeln über das Bestehen des Oxysulfurets und

*) Nach Pelouze soll schon Thénard ein solches angenommen haben.

Theorie;
Neuere.

dem Bedenken gegen Dumas's*) Theorie, dass von vornherein die Umsetzung $\text{CO}_2 \text{ CaO} + \text{SO}_3 \text{ NaO} = \text{CO}_2 \text{ NaO} + \text{SO}_3 \text{ CaO}$ gar nicht thatsächlich nachgewiesen ist, sind (1866) noch die sehr eingehenden Versuche und Beobachtungen im Grossen von J. Kolb in Amiens hinzugekommen, welche ausführlichere Erwähnung verdienen. Hier reiht sich zunächst die Beobachtung an, dass eine Mischung aus 1 Atom schwefelsaurem Natron, 1 Atom kohlen-saurem Kalk und 4 Atomen Kohle durch Schmelzen ebensogut kohlen-saures Natron lieferte und sich ebenso ohne Zersetzung desselben auslaugen liess, wie eine nach Dumas's Theorie zusammengesetzte Mischung. In jener Mischung aus gleichen Atomen konnte sich natürlich kein Oxysulfuret gebildet haben, sondern lediglich Schwefelcalcium, dessen Lösungsverhältnisse, in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Dubrunfaut und Gossage, aber auch kein Hinderniss beim Auslaugen boten. In der That löste 1 Liter Wasser in der Kälte nach 48 Stunden nur 0,23 Grm., nach zweistündigem Kochen nur 0,27 Grm. Schwefelcalcium. Darnach bedarf 1 Gwthl. Schwefelcalcium 4347 Gwthle. kaltes Wasser (nach Scheurer-Kestner 12500 Gwthle. von 12,6° C.) zur Lösung. Mit überschüssigem Schwefelcalcium behandelt gab ferner eine Lösung aus:

1 Liter Wasser mit:	Nach 48 Stunden in der Kälte; Schwefel- natrium:	Nach zwei- stündigem Sieden; Schwefel- natrium:
285 Grm. kohlen-saurem Natron	1,8 Grm.	4,2 Grm.
130 " " " "	2,4 "	3,2 "
42 " Aetznatron	Spur	Spur
167 " " " " " "	"	"

Wenn die zugesetzte Kohle zur Reduction des schwefelsauren Natrons dient und dabei, wie dies Unger schon nachgewiesen, nur Kohlen-

*) Nach E. Kopp's Versuchen mit einem Sodarückstand soll sich der Kalk darin nicht wie freier Kalk (gegen kohlen-saures Natron und Manganchlorürlösungen), das Schwefelcalcium darin (gegen kohlen-saures Natron) nicht wie freies Schwefelcalcium verhalten, also beide Kalkverbindungen doch wohl zu Oxysulfuret verbunden sein. Aber vereinzelte Versuche der Art mit einer einzigen Probe Sodarückstand, von obendrein ganz abnormer Zusammensetzung, sind nicht hinreichend beweiskräftig. Zugleich will W. Hofmann zu Dieuze zwar (1866) das Dumas'sche Oxysulfuret durch Glühen von 2 Atomen schwefelsaurem Kalk mit 1 Atom Aetzkalk und Kohle wirklich dargestellt haben, doch erkannte Pelouze das Product lediglich für ein Gemenge des Schwefelcalciums mit Kalk.

säure auftritt, so müssten statt 4 Atomen schon 2 Atome Kohlenstoff hinreichen, denn $\text{NaO SO}_3 + 2\text{C} = \text{NaS} + 2\text{CO}_2$. Eine in diesem Sinn zusammengesetzte Mischung gab jedoch nur ungefähr die Hälfte der dem schwefelsauren Natron entsprechenden Menge kohlen-sauren Natrons. Verdopplung des Kohlenzusatzes ergab zwar ziemlich annähernd die entsprechende Menge von kohlen-saurem Natron, aber das Ergebniss erwies sich nach einer anderen Seite und zwar insofern ungenügend, als sich der Betrag der Lauge an Schwefelnatrium von 0,55 auf 2,16 vermehrt, also vervierfacht hatte. Auf Vermehrung des Kalkversatzes um $\frac{1}{3}$ wich auch dieser Uebelstand und man war damit den von Leblanc gegebenen Verhältnissen sehr nahe gekommen.

Eine andere Reihe von Beobachtungen Kolb's bezweckten die Ermittlung der Art, wie sich das schwefelsaure Natron und der kohlen-saure Kalk beim Schmelzen verhalten und aufeinander wirken. Sie ergaben zunächst, dass sehr nahe bei derselben Glühtemperatur, (bei mässiger Rothglühhitze) mit dem schwefelsauren Natron auch der schwefelsaure Kalk reducirt wird, jenes wie schon erwähnt unter Entwicklung von Kohlensäure, dieser von Kohlenoxyd ($\text{CaO}, \text{CO}_2 + \text{C} = \text{CaO} + 2\text{CO}$). Gemenge von beiden Salzen mit Kohle entbanden in der That auch ein Gemenge beider Gase. Damit ist einerseits die Nothwendigkeit des grösseren Zusatzes von Kohle erwiesen, andererseits aber auch dargethan, dass sich die beiden Salze der Mischung nicht, wie Dumas annahm, vor der reducirenden Einwirkung der Kohle in kohlen-saures Natron und schwefelsauren Kalk umsetzen*). Es geht ferner daraus hervor, dass das durch Reduction des schwefelsauren Natrons zuerstentstandene Schwefelnatrium sich nicht mit dem kohlen-sauren Kalk als solchem, etwa nach der Gleichung $\text{CO}_2, \text{CaO} + \text{NaS} = \text{CaS} + \text{CO}_2, \text{NaO}$ umsetzt. Einen weiteren Beweis dafür findet Kolb in der Erfahrung, dass vor der Gahre ausgezogene Mischungen niemals so erhebliche Mengen Schwefelnatrium enthalten, wie dies doch nach Dumas's Theorie sein müsste. Denn das Schwefelnatrium hätte in diesem Falle nicht Zeit gefunden, sich mit dem kohlen-sauren Kalk vollständig umzusetzen. Sonach ist es nicht der kohlen-saure Kalk als solcher, der sich mit dem Schwefelnatrium umsetzt, sondern der daraus durch Reduction entstandene Aetzkalk die Kohlensäure des Kalks trägt nichts zur Sodabildung bei; und folgerichtig muss auch eine Mischung mit gebranntem (oder gelöschtem) Kalk ebensogut Soda liefern, wie mit kohlen-saurem Kalk. In der That entsprachen die Auslaugeproducte dreier sonst gleicher Mischungen mit

kohlen-saurem Kalk	gebranntem Kalk	gelöschtem Kalk
72,2	67,6	68,6

kohlen-saurem Natron nach der Massanalyse.

Nach dem Vorhergehenden liefert der Sodaprocess keine andere

*) Scheurer-Kestner hält diese Ansicht, im Widerspruch gegen Kolb, aufrecht.

Kohlensäure, als die von der Reduction des schwefelsauren Natrons, und es entsteht die Frage, in wie weit diese hinreicht. Wäre dies der Fall, so müsste die Mischung in geschlossenen Gefässen geblüht dasselbe Ergebniss liefern, wie in offenen Oefen. Der Erfolg zeigte (was auch schon Unger erfahren), dass beim Glühen in bedeckten Tiegeln nicht der vierte Theil an kohlensaurem Natron erhalten wird*). Glüht man die Mischung, statt in Tiegeln, vielmehr in Röhren, durch welche Kohlensäure geleitet wird, so erfolgt ein tadelloses Product. Die fehlende Kohlensäure muss also beim Schmelzen im Grossen von den Verbrennungsgasen des Flammofens geliefert werden. Man begreift daraus zugleich den grossen Einfluss des fleissigen Umkrückens auf den Werth der rohen Soda.

Alles zusammengefasst finden beim Schmelzen folgende drei Reactionen in unmittelbarer Aufeinanderfolge statt:

1. Reduction des schwefelsauren Natrons: $\text{NaO}, \text{SO}_3 + 2\text{C} = \text{NaS} + 2\text{CO}_2$
2. „ „ kohlensauren Kalkes: $\text{CaO}, \text{CO}_2 + \text{C} = \text{CaO} + 2\text{CO}$
3. Umsetzung der Reductionsproducte: $\text{NaS} + \text{CaO} = \text{CaS} + \text{NaO}$
4. Aufnahme von Kohlensäure durch das NaO zu NaO, CO_2 .

Der Erfinder der Sodafabrikation hat mit richtigem Takte mehr Kalk und mehr Kohle vorgeschrieben, als diese Formeln fordern, und die Praxis hat bis heute diese Vermehrung als vortheilhaft anerkannt. Der Ueberschuss von Kalk vervielfältigt die Berührungspunkte und ergänzt den Mangel an Innigkeit der Mischung und vervollständigt die Umsetzung, wozu auch die durch ihn hervorgerufene reichlichere Bildung von Kohlenoxydgas beiträgt, er hält die Bildung von Calciumpolysulfuret somit auch von Schwefelnatrium beim Auslaugen, in Schranken und wirkt endlich — indem er die Bildung von Aetznatron beim Auslaugen befördert und somit die Löslichkeit des Schwefelnatrium-Schwefeleisens (S. 443) vermindert — auf bessere, weissere Farbe der Soda. Der vermehrte Zusatz von Kohle bewirkt vollständigere Reaction. Im Ganzen gewährt die Vermehrung beiderlei Zusätze mehr Sicherheit des Erfolgs, fleissige Arbeit und richtige Temperatur (Schmelzpunkt des Silbers) vorausgesetzt.

Bei zu niederer Temperatur entgeht ein Theil des schwefelsauren Natrons der Reduction. Bei zu hoher Temperatur beginnt auch das schon gebildete kohlensaure Natron unter Entwicklung von Kohlenoxydgas zu einem kleinen Theil zu Natrium, welches sich verflüchtigt, zum grössten Theil zu Natron reducirt zu werden: $\text{NaO}, \text{CO}_2 + \text{C} = \text{NaO} + 2\text{CO}$. Das entstandene Aetznatron setzt sich dann weiter mit dem Schwefelcalcium um ($\text{NaO} + \text{CaS} = \text{NaS} + \text{CaO}$) und findet also

*) Scheurer-Kestner widerspricht dieser Ansicht von Kolb sehr bestimmt auf Grund von ihm angestellter Versuche. Er will aus einer Mischung von 100 Sulfat mit 70 Kalkstein und 16 Kohle, sowie aus Mischungen in den gewöhnlichen Verhältnissen, im geschlossenen Tiegel in glühendflüssige eben aus dem Ofen gezogene Schmelze gesetzt, rohe Soda und daraus ein hochhaltiges (bis 92 procentiges) Product erhalten haben.

Rückbildung statt. Dasselbe tritt ein bei zu langer Dauer des Schmelzprocesses. Seine Schwierigkeit liegt eben darin, dass man stets zwischen mangelhafter Bildung und zwischen Zerstörung schon gebildeten kohlen-sauren Natrons die Mitte zu halten und den Zeitpunkt wahrzunehmen hat, wo die anfangs immer zunehmende Menge dieses Salzes wieder abzunehmen droht. In der That gewinnt man im Grossen niemals an kohlen-saurem Natron die dem Sulfat entsprechende Menge (74,6 aus 100 reinem schwefelsaurem Natron), sondern nur soviel, als man den einander widerstrebenden Kräften abzurufen vermag, d. h. bedeutend weniger (etwa 60) und davon immer einen Antheil als Aetznatron und Schwefelnatrium.

Die schmelzende Mischung entwickelt mit zunehmender Heftigkeit Gas, welches aus der halbflüssigen teigigen Masse in Gestalt von gelblichen Stichflammen hervorbricht. Sie bestehen aus verbrennendem Kohlenoxydgas durch Natriumreaction gefärbt. Aller praktischen Erfahrung zufolge fällt der Höhepunkt dieser Gasentwicklung nicht mit der in vollem Zug begriffenen Sodabildung, sondern mit dem Schluss derselben, mit der Gahre der Schmelze, zusammen. Aus diesem Uebergreifen der Gasentwicklung über die Zeit der eigentlichen Sodabildung hinaus folgt, dass diese Gasentwicklung nur eine secundäre Erscheinung ist. Nach Scheurer-Kestner ist sie die Folge der andauernden Reduction des überschüssigen kohlen-sauren Kalks. Nach Kolb ist dem nicht so, weil die Gasentwicklung stattfindet, gleichviel ob man Aetzkalk oder kohlen-sauren Kalk anwendet. Er schreibt sie vielmehr der Reduction des schon vorhandenen kohlen-sauren Natrons zu, indem kohlen-saures Natron mit Kohle der Temperatur der Sodaöfen ausgesetzt, dieselbe Erscheinung bieten. Dieser Punkt ist weiterer Untersuchung und Aufklärung jedenfalls bedürftig.

Die Entwicklung von Ammoniak aus der erkaltenden Rohsoda ist Folge davon, dass sich Cyannatrium oxydirt und durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt. Das Cyannatrium entsteht hauptsächlich aus dem Stickstoffgehalt der Reductionskohlen, denn Rohsoda mit Koke geschmolzen entwickelte kein Ammoniak.

Was die Einwirkung der Atmosphärien auf die rohe Soda anlangt, so ergaben Kolb's Beobachtungen Folgendes: Wenn trockne Luft auf glühende Soda einwirkt, so oxydirt sich das Schwefelcalcium zu schwefelsaurem Kalk, der sich nachher im Auslaugen mit dem kohlen-sauren Natron zu schwefelsaurem Natron und kohlen-saurem Kalk umsetzt, wie auch Pelouze bestätigt. In feuchter kohlen-säurehaltiger Luft geht der Kalk zuerst unter Zerfallen der rohen Soda in Hydrat und dieses alsdann in kohlen-sauren Kalk über; solche Soda giebt nachher beim Auslaugen entsprechend weniger Aetznatron. Zu gleicher Zeit aber oxydirt sich Schwefelnatrium (zu unterschweflig-saurem Natron) ebenso, was sehr nachtheilig ist, auch das Schwefelcalcium, unterstützt durch das Eisenoxyd. Letzteres wirkt selbst in geringer Menge sehr ausgiebig, indem es wiederholt zu Schwefeleisen wird, sich oxydirt und in diesem Zustande mit dem

Schwefelcalcium umsetzt. — Feuchte kohlenensäurehaltige Luft verwandelt den Aetzkalk und das Schwefelcalcium in kohlen sauren Kalk. Das Schwefelcalcium entwickelt dabei Schwefelwasserstoff; dieser bildet mit dem noch übrigen Schwefelcalcium Sulfhydrat, wodurch beim Auslaugen Doppelschwefelnatrium entsteht.

Wenn auch in der Rohsoda Mehrfachschwefelnatrium zuweilen vorkommt, so kann es doch nicht in der Lauge erscheinen, wo es durch das vorhandene Aetznatron in Einfach-Schwefelnatrium umgesetzt wird.

Bringt man nach Scheurer-Kestner frischen ausgelaugten Rückstand von Rohsoda mit reinem kohlen sauren Natron zusammen, so wird dieses bei fortdauernder Einwirkung allmählich umgesetzt und zwar so, dass erst durch den Kalk Aetznatron entsteht und dieses dann mit dem Schwefelcalcium zu Schwefelnatrium und Aetzkalk wird u. s. f., bis zuletzt alles Natrium nur noch als Schwefelnatrium vorhanden ist.

Die ausgelaugten Rückstände der Rohsoda enthalten um so weniger Aetzkalk, je länger sie mit Wasser in Berührung waren und zuletzt, bei genügender Einwirkung des Wassers allen Kalk mit Schwefel und Kohlen säure verbunden (Pelouze).

Die Auslaugerückstände.

Benutzung
zu verschie-
denen
Zwecken.

Bei allen grossen Vorzügen, die dem Verfahren von Leblanc seit seiner Erfindung eine so hohe Stelle anweisen, ist es doch dem gewichtigen Einwand offen, dass der Schwefel des Sulfats als blosser durchlaufender Posten figurirt und in den Auslaugerückständen verbleibt, die wenigstens in der ursprünglichen Form des Verfahrens als nicht verwerthbar über die Halde gestürzt wurden und — in ausgedehntem Mass noch immer werden. In den meisten Fällen ist dieser Schwefel mit den Ankaufskosten des Rohschwefels oder Kieses, mit den Kosten der Schwefelsäurefabrikation und mit einem Theil der Kosten des Sulfatbetriebs behaftet. Es knüpft sich also ein grosses Interesse an die möglichst vortheilhafte Benutzung dieser Rückstände im Allgemeinen, insbesondere aber an die Zurückführung des darin enthaltenen Schwefels in den Kreislauf des Betriebs, um so mehr als diese Rückstände häufig genug ihrer Schädlichkeit wegen noch mit Opfern weggeschafft werden müssen.

Was die Benutzung der Rückstände als solche anlangt, so sind sie im ausgewitterten Zustand von Varrentrapp als ein gutes Material für Anlegung von Fusspfaden, Fahrstrassen und zur Herstellung von Mauern an Gebäuden empfohlen worden. Bei der Verwendung zu Wegen ist in Acht zu nehmen, dass dieses Material mit dem Befahren durch Karren und Wagen unverträglich ist. Fusspfade dürfen daher nur begangen, bei der Anlage von Strassen darf es nur als Unterlage für die Beschüttung mit Steinen verwendet werden. Bei der Anwendung zu Mauern wird es zwischen Bretterwänden eingestampft und bildet nach der Wegnahme derselben eine ziemlich feste Masse, die aber allmählich durch Auf-

nahme von Hydratwasser quillt, sich verwirft und baufällig wird, namentlich an der Wetterseite. — Auch für die Landwirthschaft als Dünger hat man die Sodarückstände vielfach empfohlen und gebraucht; sie wirken nur als eine Art Gyps, sind von untergeordnetem Werth und dürfen erst nach vollständiger Durchwitterung (*Sodagyps*) auf das Feld gebracht werden, wenn sie den Gewächsen nicht schädlich sein sollen.

Townsend und Walker stellen durch Auslaugen und Fällen mit schwefelsaurem Natron einen schwefelsauren Kalk dar mit 2 bis 3 Proc. unterschweflig- und schwefligsauren Salzen, welcher für Papierfabriken zugleich als Gyps und zugleich als Antichlor dienen soll. — Ward will die Rückstände zur Darstellung eines Doppelsulfurets von Schwefelnatrium mit Schwefelcalcium angewendet wissen, welches löslich, also ausziehbar, und in manchen Fällen statt Soda zu gebrauchen sei. — Nach Aspdin soll Sodarückstand mit $\frac{1}{7}$ Thon versetzt, nass gemahlen und als Ziegel gebrannt einen guten (Portland-?) Cement geben. — Jullien schlug vor, die Rückstände zur Darstellung von unterschwefligsaurem Kalk zu benutzen. —

Der öfter aufgetauchte Gedanke, aus den Rückständen im frischen Zustande mittelst Salzsäure Schwefelwasserstoff zu entwickeln und diesen im Betrieb der Schwefelsäurekammern zu verbrennen, ist aus den S. 295 angegebenen Gründen unpraktisch. Will man den Rückstand in dieser Richtung verwerthen, also den Schwefel in den Kreislauf des Betriebs zurückführen, so muss er als solcher abgeschieden werden.

E. Kopp benutzt dazu die in den meisten Sodafabriken ebenfalls abfallenden werthlosen Rückstände der Chlorentwicklung, die im Wesentlichen eine Lösung von Manganchlorür, Eisenchlorid und etwas freier Salzsäure sind. In diese Auflösung wird Sodarückstand so lange eingetragen, bis sie ihre gelbliche Farbe verloren hat und farblos geworden. Durch sehr allmählichen Zusatz in kleinen Antheilen lässt sich die Entwicklung von Schwefelwasserstoff fast ganz vermeiden, indem derselbe alsdann so gut wie vollständig zur Reduction des Eisenchlorids verbraucht wird. Eben bei dieser Reduction scheidet sich ein Antheil Schwefel ab, der sich zu Boden setzt, durch Decantiren als Brei erhalten, auf Sackleinwand zum Abtropfen ausgebreitet, gewaschen und getrocknet wird.

Wieder-
gewinnung
von
Schwefel;
nach Kopp.

Die von dem Schwefel klar abgezogene Flüssigkeit wird nun mit Sodarückstand vollständig neutralisirt. Es entwickelt sich der Rest des Schwefels als Schwefelwasserstoff. Man befreit diesen durch Waschen mit Wasser oder Calciumpolysulfuret von der Kohlensäure und verbrennt ihn unter mangelhaftem Luftzutritt zu Wasser und Schwefel (oder Wasser und schwefliger Säure), eine Verbrennung die übrigens mit grossen Schwierigkeiten in der Ausführung verbunden ist. Die zurückgebliebene Flüssigkeit ist eine neutrale Lösung von den Eisen- und Manganverbindungen des Chlors. Bringt man sie mit der aus aufgehäuften Rückständen von Rohsoda bei feuchtem Wetter absickernden gelben Lauge (S. 438) zusammen, so fällt ein Niederschlag aus Schwefelmangan, Schwefeleisen

Benutzung
der Rück-
stände.
Wieder-
gewinnung
von
Schwefel;

und freiem Schwefel, der ebenfalls (wie Schwefelkies) im Schwefelsäurebetrieb zu gebrauchen ist.

Die Hauptschwierigkeit bei der Wiedergewinnung des Schwefels ist offenbar die, die Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu vermeiden, denn dieses Gas ist so belästigend, dass es selbst in mässigen Quantitäten die Arbeit stört. Es liegt ferner viel Gewicht darauf, den Schwefel womöglich in fester Form und in möglichster Reinheit zu gewinnen. Das sehr sinnreich erdachte Verfahren von M. Schaffner in Aussig sucht diese doppelte Aufgabe und zwar mit einem möglichst geringen Aufwand an Salzsäure zu lösen, welche gegenwärtig an den meisten Orten besser verwertbar ist. Der Vorgang beruht auf folgenden That-sachen:

nach
Schaffner.

1. In einer Lauge, die zugleich unterschwefligsaure Salze und Polysulfurete enthält, zersetzt die Salzsäure zuerst die Polysulfurete und zwar unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Fällung von Schwefel.

2. Unterschwefligsaure Salze in einer solchen Lauge entwickeln auf Zusatz von Salzsäure schweflige Säure, ebenfalls unter Ausscheidung von Schwefel.

3. In der Lauge enthaltene Polysulfurete werden durch Einleiten von schwefliger Säure in unterschwefligsaure Salze umgewandelt, wiederum unter Abscheidung von Schwefel.

Die praktische Ausführung der Schaffner'schen Schwefelgewinnung aus Sodarückständen zerfällt in drei verschiedene Operationen:

Gewinnung der gelben Lauge aus den Rückständen; Zersetzung dieser Lauge durch Salzsäure; Sammlung und Reinigung des niedergeschlagenen Schwefels.

Die Rückstände werden so wie sie aus dem Auslaugebehälter kommen, also frisch und feucht, auf Haufen gestürzt der Einwirkung der Luft überlassen, wobei die Oxydation alsbald unter Wärmeentwicklung vor sich geht. Wenn nach einigen Wochen die schwarze Farbe in eine grüngelbe übergegangen, so werden die Haufen aufgehackt, die grösseren Brocken zerschlagen und die Masse zur Vervollständigung der Oxydation noch 24 Stunden an der Luft liegen gelassen, worauf sie zum Auslaugen reif ist. Zu diesem Zeitpunkte sind in den Rückständen Polysulfurete neben unterschwefligsauren Salzen des Calciums, in geringer Menge auch des Natriums, vorhanden.

Es folgt das erste Auslaugen der reifen Rückstände mit kaltem Wasser in derselben Art wie bei der rohen Soda. Die noch keineswegs erschöpfte Masse wird noch zweimal oxydirt und zweimal ausgelaut, nur geschieht die Oxydation gleich in den Laugebehältern, in welchen man Feuergase aus dem Kanal eines benachbarten Kamins mittelst eines Ventilators unter den doppelten Boden und durch die Rückstände hindurchtreibt. Die Oxydation mit diesen heissen Gasen dauert nur wenige Stunden. Für die nachfolgende Zersetzung durch Salzsäure ist es nun keineswegs gleichgültig, in welchem Verhältniss beide Schwefelverbindun-

gen vorhanden sind; es ist daher nothwendig, durch Auslaugen von Proben und Massanalyse sich zu versichern, ob das passende Verhältniss eingetreten, oder in wie weit man durch weitere Oxydation etwa nachzuhelfen hat.

Wieder-
gewinnung
von
Schwefel;
nach
Schaffner.

Von den drei hintereinander gezogenen Laugen ist die erste am reichsten an Polysulfuret, während in den folgenden die unterschwefligsauren Salze vorherrschen. Sie werden sämmtlich vereinigt und bilden nun das Material zur Niederschlagung des Schwefels.

Zu dieser Niederschlagung dienen paarweise aufgestellte geschlossene Gefässe von Gusseisen oder Stein, mit Dampfheizung, Probehähnen, Gasleitungsröhren u. s. f. versehen, die in der Art zusammen arbeiten, dass abwechselnd je in einem Behälter schweflige Säure entwickelt und durch den andern geleitet wird. Nur einmal, nämlich im ersten Anfang zur Einleitung des Niederschlagsprocesses, tritt Schwefelwasserstoff auf. Sind die beiden Behälter mit der gelben Lauge gefüllt, so lässt man in den ersten Behälter Salzsäure und zwar so viel zu, dass sich lediglich die vorhandenen Polysulfurete zersetzen können; sie wandeln sich dadurch zu Chlorüren um, unter Fällung von Schwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoff, den man durch das Gasleitungsrohr und den zweiten Behälter hindurch ins Freie lässt. Der Stand für die laufende Zersetzung der Lauge ist damit hergestellt. Er besteht darin, dass die Salzsäure fortan nur noch auf unterschwefligsaure Salze wirkt, also auch nur schweflige Säure entwickelt, die man immer wieder dazu benutzt die Polysulfurete der folgenden Portion Lauge in unterschwefligsaure Salze zu verwandeln, wobei sich jedesmal Schwefel abscheidet. Dieser Gang der Dinge tritt ein, indem man in den ersten Behälter eine zweite Portion Salzsäure giebt. Hat die Entwicklung der schwefligen Säure aufgehört, so treibt man den in der Lauge absorbirten Antheil durch Zulassen von Dampf aus und lässt sie sammt dem gefällten Schwefel durch eine mit Deckel und Schrauben verschlossene Oeffnung am Boden ab, um den Behälter sogleich neu zu beschicken. Ist dies geschehen, so zersetzt man nun umgekehrt die Lauge des zweiten Behälters mit Salzsäure. Da dieser kein Polysulfuret, sondern nur unterschwefligsaure Salze enthält, so kann sich auch kein Schwefelwasserstoff mehr, sondern nur schweflige Säure entwickeln, die man durch den ersten Behälter hindurchleitet, um auch in diesem die Polysulfurete umzuwandeln. Es folgt die Entleerung und frische Beschickung des zweiten Behälters, Zersetzung der Lauge des ersten Behälters und so weiter fort, so dass immer abwechselnd in dem einen schweflige Säure entwickelt, durch den andern hindurchgeleitet wird. Natürlich hat man, die erste Operation abgerechnet, für die Folge die Salzsäure nicht mehr in gebrochenen Antheilen, sondern den ganzen zur Zersetzung der unterschwefligsauren Salze erforderlichen Betrag auf einmal zuzugiessen.

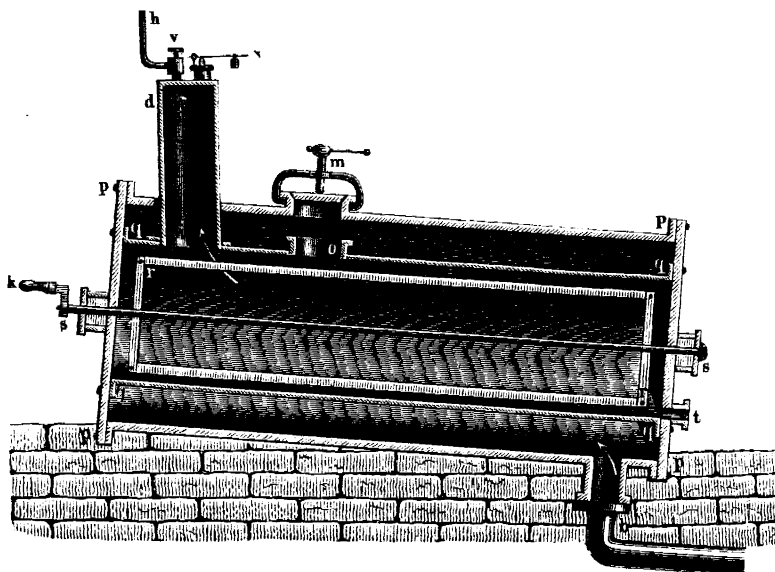
Die zersetzte Lauge enthält im Wesentlichen Chlorcalcium, etwas Chlornatrium, ferner schwefelsauren Kalk (theils von zu weit fortgeschrit-

Benutzung
der Rück-
stände.
Wieder-
gewinnung
von
Schwefel;
nach
Schaffner.

tener Oxydation, theils von dem Schwefelsäuregehalt der Salzsäure her-
rührend) nebst dem feinkörnig niedergeschlagenen Schwefel. Sie sammelt
sich in grossen Behältern mit doppeltem Boden; das Flüssige geht durch
diesen hindurch, der Schwefel bleibt darauf zurück, wird mit Wasser
nachgewaschen und dann dem Schmelz- und Reinigungsprocess in einem
besonders eingerichteten Kessel übergeben.

Der Schmelzkessel, wie aus der Skizze Fig. 143 näher ersichtlich,

Fig. 143.



besteht aus zwei Cylindern, einem äusseren von Eisenblech *p, p, p, p* und einem inneren von Gusseisen *q, q, q, q* mit durch Stopfbüchsen *s s s* gehendem Rührapparat *r*. Beide Cylinder sind fest und unbeweglich an den Stirnseiten miteinander verschraubt, das Ganze nach der Längsachse geneigt aufgestellt. Der Schwefel mit so viel Wasser, dass das Gemisch eine breiartige Masse bildet und etwas Kalkmilch versetzt, kommt in den inneren Cylinder. Sobald er eingetragen ist, lässt man Dampf von $1\frac{3}{4}$ Atmosphäre Ueberdruck durch das Dampfrohr *b* einströmen, der Dampf nimmt seinen Weg zuerst durch den Zwischenraum zwischen beiden Cylindern, wobei er den inneren Cylinder von aussen heizt, tritt dann von oben durch *o* in diesen ein, wo er mittelst des Rührapparates mit der Beschickung untereinander gepeitscht wird, und nimmt zuletzt seinen Ausweg durch den Tubulus *d* des inneren Kessels mit dem Austrittsrohr *h*, dem Hahn *v* und dem Ventil *x*.

Die durch den Dampf zugeführte Wärme ist hinreichend, den Schwe-

fel zu schmelzen. Er sammelt sich nachdem der Rührapparat in Ruhe gestellt, in der tiefsten Stelle des Kessels, darüber steht die specifisch leichtere Lauge, worin der in dem Schwefelniederschlag vertheilt gewesene schwefelsaure Kalk als Krystallmehl schwimmt. Der Schwefel, durch die Oeffnung *t* abgelassen, wird aus dem Kessel in Formen gegossen, die Lauge fortgelassen. Der Kalkzusatz dient zum Abstumpfen der freien Säure, bei etwas grösserem Zusatz auch zur Entfernung des Arsens, wenn erforderlich. Der Kalküberschuss bildet nämlich beim Schmelzen Schwefelcalcium und dieses mit dem Arsen arsenschwefliges Schwefelcalcium, welches sich in der Lauge auflöst.

Benutzung
der Rück-
stände.
Wieder-
gewinnung
von
Schwefel;
nach
Schaffner.

Diese Art, den Schwefel durch Schmelzung abzuscheiden, gewährt den doppelten Vortheil, dass er einerseits von allen Salzen der Lauge befreit, andererseits nicht mehr getrocknet zu werden braucht. Bei der gegebenen Spannung des Dampfes ist dabei volle Sicherheit, dass der Schwefel nur in der gelben dünnflüssigen, nie in der rothen dickflüssigen Modification auftritt.

Anstatt mit Salzsäure, wo diese zu hohen Werth hat, kann die Zersetzung der Lauge (nachdem ihre Polysulfurete wie oben in unterschwefligsaure Salze durch schweflige Säure verwandelt sind) auch mittelst der Rückstände von der Chlorentwicklung bestritten werden. Da diese jedoch unter anderen Eisenchlorid enthalten, welches einen Theil der schwefligen Säure unter Reduction zu schwefelsaurem Eisenoxydul binden würde, so ist das Eisenchlorid zuvor zu entfernen. Zu dem Ende lässt man in die Behälter mit den Chlorrückständen etwas von der gelben Lauge der Sodarückstände und rührt um. Es entwickelt sich entsprechend Schwefelwasserstoff, der das Chlorid sofort zu Chlorür reducirt und unschädlich macht. Die Rückstände der Chlorentwicklung wirken alsdann nur durch die freie Säure, die sie enthalten; sie können keinen Schwefel als Schwefelmangan etc. binden, weil die zu zersetzende Lauge in dem betreffenden Zeitpunkt keine Polysulfurete mehr enthält.

Die Wiedergewinnung des Schwefels nach einer und der anderen Art hat sich bis jetzt nur wenig ausgebreitet, indem die Mehrzahl der Fabriken davon keinen Gebrauch macht.

Soda aus Kryolith.

Schon im Jahre 1795 ist durch Schumacher und Abilgaard von Allgemeines. Copenhagen aus ein Mineral bekannt geworden, in reinen Stücken halbdurchsichtig, schneeweiss, glasglänzend in der Härte zwischen Steinsalz und Kalkspath, dem man seines eisartigen Ansehens wegen den Namen „Kryolith“ gegeben hat. Es besitzt ein specifisches Gewicht von 2,953, schmilzt schon in der Lichtflamme, leicht vor dem Löthrohr zu einem weissen Email, wird von Salzsäure unvollständig, von concentrirter Schwefelsäure vollständig gelöst, auch von Kalk aufgeschlossen. Das Mineral ist eine Verbindung von Fluoraluminium mit Fluornatrium, nach

Allgemeines. der Formel $\text{Al}_2\text{F}_3 + 3\text{Na Fl}$. Es würde im reinen Zustande in 100 Gewichtstheilen enthalten:

Aluminium . . .	13,07	} entspr- chend:	Thonerde . . .	24,54
Natrium . . .	33,35		Natron . . .	44,79
Fluor . . .	53,58		Fluorwasserstoff .	56,44
	100,00			125,77

Bei dem sehr spärlichen Vorkommen an dem früher einzigen von Gieseke entdeckten Fundort zu „*Jvikact*“ am „*Arksut-Fjord*“ in Grönland war es als mineralogische Seltenheit lange Zeit nur von wissenschaftlichem Interesse. Seit man aber neuerdings an einer anderen Stelle Grönlands kolossale Lager von Kryolith hart an der See und nahe unter der Erdoberfläche entdeckt hat, ist der Kryolith von technischer Bedeutung und Gegenstand einer Ausbeutung geworden, die noch viel Zukunft vor sich hat. Die dänische Regierung, unter deren Hoheit der Fundort gehört, hat eine Gesellschaft zur Förderung des Minerals concessionirt, die den Centner zu 2½ R. nach Harburg liefert. Es findet sich theils ganz rein, theils etwas gefärbt mit eingesprengtem Bleiglanz, Spatheisenstein, Quarz und Columbit. Man liefert beide Sorten gemischt, aber unter Gewährleistung von 95 Procent reinem Kryolith.

Der Kryolith wurde anfangs, nach Hinweisung von H. Rose, als Rohmaterial für die Aluminiumfabrikation in die Industrie eingeführt. Nachdem aber dieses Metall den Erwartungen, die man von seiner Anwendbarkeit gehegt, nicht entsprochen und seine technische Gewinnung in Rückgang gekommen, fing man an das Mineral — im Hinblick auf seine Reinheit, den grossen Gehalt an Natrium und seine leichte Zersetzbarkeit — als Material für die Sodagewinnung, mit Thonerdeverbindungen als Nebenproduct, ins Auge zu fassen. So entstand zuerst 1857 eine kleine, 1858 eine ausgedehnte Fabrik zu Oersund in Dänemark, 1861 eine in Harburg, dann noch andere zu Prag, Mannheim etc.

Selbstverständlich kann die Verarbeitung des Kryoliths jederzeit nur mit einer chemischen Aufschliessung beginnen; einige bedienen sich dazu der Schwefelsäure, andere des Kalks. Um den Angriff dieser Agentien zu erleichtern wird der Kryolith erst zerschlagen, wobei man die gröberen Verunreinigungen möglichst ausklaubt, dann auf Kollermühlen zu einem feinen Mehl zermahlen und gesiebt. Die Zerkleinerung wird durch die grosse Zerreiblichkeit des weichen Materials sehr befördert.

Zur vollständigen Zersetzung des Kryoliths wären 6 Atom Schwefelsäurehydrat, oder 134,8 Proc., also sehr nahe auf 3 Gwthle. des reinen Minerals 4 Gwthle. Säure, angemessen mit Wasser verdünnt, erforderlich. Man erhält, wenn die Mischung hinreichend im Sieden behandelt worden: eine Lösung von neutral schwefelsaurer Thonerde mit einfach-schwefelsaurem Natron, während sich alles Fluor als Fluorwasserstoff entwickelt*).

Aufschlies-
sung mit
Schwefel-
säure;

*) $\text{Al}_2\text{F}_3 + 3\text{Na Fl} + 6\text{SO}_3\text{H} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 + 3\text{Na O} + 6\text{Fl H}$.

Beide in der Lösung enthaltenen schwefelsauren Salze sind noch durch Abdampfen und Krystallisiren des schwefelsauren Natrons zu trennen. Das letztere wird, wie Sulfat aus Kochsalz, nach dem Verfahren von Leblanc in Soda verarbeitet; die schwefelsaure Thonerde eingedampft bis sie nach dem Erkalten erstarrt, in Kuchen gegossen und in den Handel gebracht. Sie kann ebenso wie Alaun angewendet werden.

Aufschliessung;
mit Schwefelsäure;

Um die lästige Scheidung beider schwefelsauren Salze zu vermeiden, wäre die Zersetzung des Kryoliths mit halb soviel Schwefelsäure wahrscheinlich ein passender Weg (Sauerwein). In diesem Fall ist zu erwarten, dass nur das Fluornatrium aufgeschlossen wird, also nur schwefelsaures Natron in Lösung geht und das unlösliche durch Abgiessen und Auswaschen leicht zu trennende Fluoraluminium zurückbliebe. Dieser Rückstand von Fluoraluminium wäre dann für sich mit der zweiten Hälfte Schwefelsäure in schwefelsaure Thonerde zu verwandeln.

Die Verarbeitung des Kryoliths mit Schwefelsäure ist in allen Fällen gewichtigen Einwänden offen: während dabei eine Masse der lästigen Flusssäure entwickelt wird, bedient sie sich nicht des billigsten Aufschlussmittels und erhält das Natron in einer geringwerthigen Verbindung mit Schwefelsäure, die mit neuen Kosten erst in die hochwerthige Soda und zwar unter Verlust der Schwefelsäure umgearbeitet werden muss. Dem gegenüber bietet die von Thomsen eingeführte Aufschliessung mit Kalk den grossen Vortheil, dass sie das Natron mittelst eines viel billigeren Hilfsmittels gleich als hochwerthige Verbindung abscheidet und bei grösserer Einfachheit des Verfahrens statt Flusssäure ein als Flussmittel verwertbares Nebenproduct (Fluorcalcium) gewinnt. Die Aufschliessung des Kryoliths mit Kalk ist sowohl auf nassem Wege wie auf trockenem möglich; die letztere, als die billigste, ist in den Fabriken eingeführt.

Aufschliessung mit Kalk;

Zur Zersetzung des Kryoliths sind 6 Atome kohlen-saurer Kalk erforderlich oder nahezu 3 Gwthle. des letzteren auf 2 Gwthle. des ersteren. Durch Erhitzen des Gemisches entsteht lösliches Natronaluminat, Fluorcalcium und Kohlensäure*). Durch Auflösen des Aluminats kann dieses von dem unlöslichen Fluorcalcium geschieden und durch Einleiten von Kohlensäure in Thonerde, die sich niederschlägt, und in kohlen-saures Natron getrennt werden, welches in Lösung bleibt.

Bei dem Aufschliessen mit Kalk kommt es sehr wesentlich auf die Temperatur an. Die Zersetzung tritt schon weit unter der Glühhitze ein, und wird unter den praktischen Verhältnissen erst bei Rothglühhitze vollständig. Der Schmelzpunkt der Mischung liegt aber nur wenig über der Rothglühhitze, so dass die Masse durch Uebersteigen dieser Temperatur sofort sintert und Klumpen bildet. Insofern als die Klumpen beim Auslaugen grosse Schwierigkeit bieten, also das Einhalten der richtigen Temperatur und ein gleichmässiges Erhitzen von der grössten Bedeutung

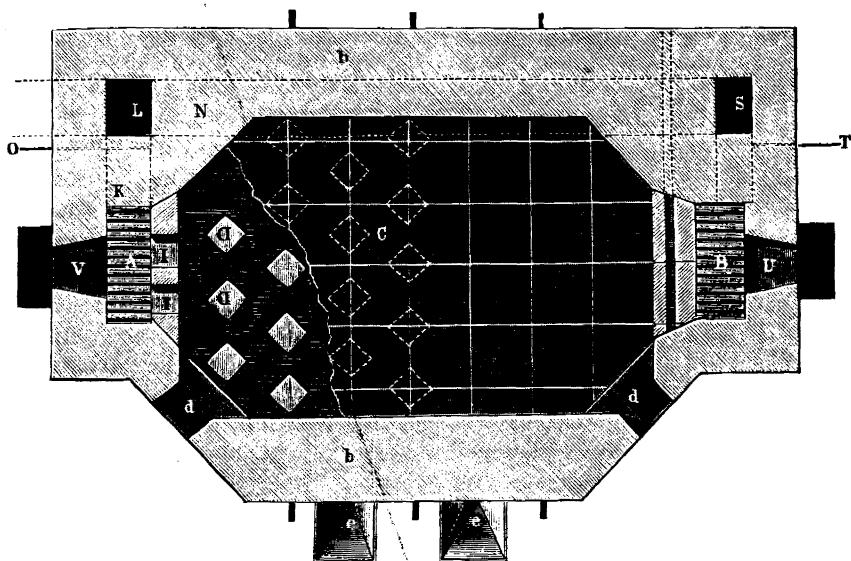
auf trockenem Wege.

*) $\text{Al}_2\text{F}_3 + 3\text{NaF} + 6\text{CaO}, \text{CO}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{NaO} + 6\text{CaF} + 6\text{CO}_2$.

gen werden von den eisernen Balken *y* und *z* getragen. Das Eintragen der Beschickung geschieht durch die Trichter *ee*, die sich als stark ge-

Thomsen's
Ofen.

Fig. 145.



neigte Oeffnungen in der Seitenmauer fortsetzen; *dd* sind die Arbeitslöcher zum Umkrählen und Austragen der Beschickung. Die beiden Roste sind gleich, je 1 Met. lang und 0,4 Met. breit, die Stäbe 3 Centim. im Quadrat. Der Heerd des Ofens hat $2\frac{1}{2}$ Met. Breite bei 4 Met. Länge und 9,5 Quadrat-Met. Fläche. Der Ofen erhält in 24 Stunden 12 Beschickungen von je 500 Kilogrm. Mischung; es werden damit täglich 2500 Kilogrm. Kryolith aufgeschlossen mit 3750 Kilogrm. Kalkstein und 800 Kilogrm. Steinkohle. Man setzt einen gewissen Ueberschuss von Kalk zu, um der Leichtflüssigkeit der Mischung entgegenzuwirken.

Die getrocknete, innig gemengte Beschickung wird auf der Sohle ausgebreitet und während des Glühens umgekrückt; es ist gut, die Hitze so zu steigern, dass die Masse ganz schwach zu fritten beginnt, weil sie dann weniger stäubt, nur muss die Bildung von Knollen möglichst vermieden werden. Sind demungeachtet welche entstanden, so sondert man sie durch ein Sieb und setzt sie in feingemahlenem Zustande den folgenden Beschickungen wieder zu.

Nach dem Ausziehen der garen Beschickung folgt das Auslaugen in trichterartigen Kästen mit durchlöcherntem Boden, anfangs — wo die Masse noch eigene Hitze genug hat — mit kaltem, dann mit warmem Wasser, nach methodischer Behandlung. Es bleibt ein unlöslicher Rückstand von röthlicher Farbe aus Fluorcalcium mit etwas Eisenoxyd, über-

Auslaugen.

Mit Kalk. schüssigem kohlensaurem Kalk, unzersetztem Kryolith und beim Waschen zurückgebliebenem Natronaluminat bestehend.

Fällung. Die Lauge ist bräunlich, sehr alkalisch, ganz eisenfrei, und kann schon so wie sie gewonnen wird, als Thonerdebeize in der Färberei Verwendung finden. Gewöhnlich wird sie jedoch auf Soda verarbeitet. Zu dem Ende leitet man durch die in einem dampfkesselartigen Behälter mit Rührapparat befindliche Lauge Kohlensäure. Man kann dazu die Kohlensäure benutzen, die sich in den Glühöfen entwickelt, indem man sie durch einen Ventilator einsaugt und durch die Lauge treibt; hat man dabei den Vortheil, dass sich die Lauge dabei auf einen gewissen Grad erwärmt, wodurch sich die durch die Kohlensäure gefällte Thonerde mehr zusammenballt und leichter abscheidet.

Ist die Fällung der Thonerde zu Ende und hat sie sich zu Boden gesetzt, so zieht man die Lauge klar ab und wäscht aus. Die Thonerde bildet eine blendend weisse, körnige Masse, die jedoch einen gewissen Antheil Natron sehr schwer abgibt und gewöhnlich 6 Proc. davon zurückhält.

Die Lauge giebt eingedampft und calcinirt eine sehr reine Soda, die keine anderen Schwefelverbindungen enthält, als etwa durch den Schwefel des Feuerungsmaterials beim Glühen entstehen. Man pflegt auch wohl die Lauge sogleich mit gelöschtem Kalk ätzend zu machen und zu Aetznatron (geschmolzenem) zu verarbeiten, welches 75 Proc. Natronhydrat enthält, also weit reiner ist als das der gewöhnlichen Sodafabriken.

Die weisse Thonerde löst man bei 90°C. in Holzbottichen mit Dampfheizung in Schwefelsäure (Kammersäure) auf, klärt die Lösung und verdampft sie in kupfernen Gefässen, bis sie zu Kuchen erstarrt. Die so gewonnene schwefelsaure Thonerde ist völlig eisenfrei, so dass sie selbst mit Ferrocyankalium keine Reaction giebt; sie enthält 15 bis 16 Proc. Thonerde.

**Auf-
schliessung
mit Kalk;
auf nassem
Wege.**

Beim Aufschliessen des Kryoliths auf nassem Wege bedient man sich des gelöschten Kalks (auf 7 Gewthle. Kryolith 5 Thle. Kalkhydrat) und kocht beides mit Wasser in bleiernen Gefässen. Es entsteht Fluorcalcium neben Natronaluminat ($\text{Al}_2\text{F}_3 + 3\text{NaF} + 6\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = 6\text{CaF}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{NaO}$). Man laugt aus, trennt die Lösung vom Fluorcalcium und kocht sie mit unzersetztem Kryolith. Es schlägt sich Thonerde nieder unter Bildung von Fluornatrium ($\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{NaO} + \text{Al}_2\text{F}_3, 2\text{NaF} = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{NaF}$). Das Kochen ist fortzusetzen bis eine Probe mit Salmiaklösung kein Ammoniak mehr entwickelt, noch Thonerde niederschlägt, d. h. bis kein freies Aetznatron mehr vorhanden ist. Nach der Trennung der Thonerde, die wie oben in schwefelsaure verwandelt wird, zersetzt man das Fluornatrium durch Kochen mit Aetzkalk. Man erhält Fluorcalcium und Aetznatron, welches für den Handel eingesotten oder auf Soda verarbeitet wird. Bei dieser Methode, die übrigens in der Ausführung schwierig ist, weil die ausgeschiedene Thonerde den Kryolith

gerne einhüllt und unwirksam macht, geben 100 Pfd. Kryolith 44 Pfund Aetznatron (oder 75 kohlensaures Natron) und 24 Pfd. Thonerde.

Sodafabrikation nach Malherbe.

(Albansche Methode.)

Nachdem E. Kopp dieses Verfahren dahin abgeändert, dass er das Sulfat mit Kohle und Eisenoxyd statt metallischem Eisen schmilzt und (October 1854) in England ein Patent genommen, hat man dasselbe zu Church bei Manchester, angeblich mit gutem Erfolg, im Grossen eingeführt. Wie das Verfahren von Leblanc, so geht auch das von Malherbe-Kopp von dem Sulfat (schwefelsaurem Natron) aus, unterscheidet sich aber dadurch, dass der Schwefel des letztern stets als Schwefeleisen im Rückstand erhalten und — indem man dieses statt Kies vor den Schwefelsäurekammern brennt — immer wieder in den Kreislauf des Betriebs zurückgeführt wird.

Man mengt nach Kopp 125 Kilogr. Sulfat, 80 Kilogr. Eisenoxyd (käuflisches oder natürliches als Rotheisenstein etc.) mit 55 Kilogr. Kohle (Holzkohle, Koks, Steinkohle etc.) und setzt die Mischung durch einen Sodaschmelzofen, ganz wie bei dem Process von Leblanc. Sie schmilzt bei mässiger Rothgluth, der gewöhnlichen Rohsoda sehr ähnlich. Wenn die anfangs sehr lebhaft Reaction ruhiger wird, die Masse aufhört Gas zu entwickeln, gelbe Flammen auszustossen und das Ansehen eines halbfliessigen, ruhig schmelzenden Teigs angenommen hat, so ist die Gare eingetreten. Man zieht dann die Beschickung rothglühend in Eisenblechkasten, wo sie zu sehr harten, mehr oder weniger porösen Kuchen von tief braunschwarzer bis russschwarzer Farbe, oft kupferartigem Glanz, erstarrt.

Die Kuchen können erst ausgelaugt werden, nachdem sie an der Luft vollkommen zu Pulver zerfallen sind. Um dies zu beschleunigen, werden sie zerschlagen und auf einem durchbrochenen Boden ausgebreitet, unter welchen man mittelst eines Ventilators einen Strom von feuchten kohlensäurehaltigen Gasen aus verbrennenden Kokes treibt. Das Auslaugen findet dann nach den bekannten Methoden mit Wasser von 30° bis 40°C. statt. Die Laugen geben abgedampft und calcinirt eine Soda von 80 bis 95 Proc. kohlensaurem Natron.

Die schwärzlichen Rückstände vom Auslaugen werden nach dem Abtropfen soweit getrocknet, dass sie Zusammenhang gewinnen. Völlig ausgetrocknet oxydiren sie sich so rasch, dass sie oft schon unter 100°C. Feuer fangen. Man presst sie daher am besten in halbtrocknem Zustande zu Ziegeln, die man dem Schwefelsäurebetrieb überliefert. Die Abbrände werden statt Eisenoxyd wieder mit Sulfat und Kohle verschmolzen.

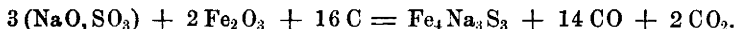
Nach
E. Kopp.

Verfahren
im Grossen.

Wie sich von selbst versteht, häufen sich die fremden Beimengungen in den Abbränden mehr und mehr an, je öfter sie den Process durchlaufen; man muss daher den Zusatz an Abbränden zu der Schmelze allmählich vergrössern, bis 140 Kilogr. auf 125 Kilogr. Sulfat. Die Rückstände sollen übrigens noch gute Soda liefern, auch wenn sie nur noch 60 Proc. Schwefeleisen enthalten. Zuletzt müssen sie weggestürzt und durch frisches Eisenoxyd ersetzt werden.

Chemischer
Vorgang.

Nach Kopp entsteht beim Schmelzen des Sulfats mit Eisenoxyd und Kohle neben Kohlenoxyd und Kohlensäure eine besondere Verbindung von Schwefeleisen mit Schwefelnatrium:



Die so erzeugte Schwefelverbindung zerfällt nach ihm an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff, Kohlensäure und Wasser in kohlensaures Natron und ein unlösliches Schwefeleisen-Schwefelnatrium:



Darnach würde das kohlensaure Natron nicht beim Schmelzen, sondern erst beim Zerfallen an der Luft entstehen.

Nach der Untersuchung von A. Stromeyer ist dies nicht der Fall, es wird im Gegentheil schon beim Schmelzen kohlensaures Natron neben einem Schwefeleisen-Schwefelnatrium, NaS , 2FeS , unter Kohlensäureentwicklung erzeugt.

In der That giebt die Schmelze in verschlossenen Gefässen mit concentrirter Lösung von Chlornatrium ausgezogen, sogleich eine wasserklare Lauge, welche reichlich kohlensaures Natron enthält. Zieht man die frische Schmelze mit kaltem Wasser aus, so löst sie sich bis auf einen nicht sehr beträchtlichen tiefschwarzen Rückstand zu einer tief schwarzgrünen Lauge auf. Treibt man durch diese Lauge nach dem Abfiltriren einen Strom von Kohlensäure, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag ab, der alles Eisen enthält; die wasserklare Lösung giebt nach dem Abdampfen sehr weisses und sehr reines kohlensaures Natron. Behandelt man die angefeuchtete Schmelze mit Kohlensäure, so erwärmt sie sich, quillt stark auf und zerfällt, unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Auswittern eines weissen Salzes an der Oberfläche, zu einer zertheilten schwarzen Masse, die durch Auslaugen ebenfalls eine farblose Lösung von kohlensaurem Natron giebt mit Hinterlassung eines schwarzen zarten Rückstandes.

Die dunkelgrüne Lösung der Schmelze fängt an, wenn sie länger an der Luft steht, zu gelatiniren. Auch mit wenig Wasser ist die Schmelze geneigt eine grüne Gallerte zu bilden. Alle diese Eigenschaften rühren von dem Schwefeleisen-Schwefelnatrium her, welches sich ganz so verhält wie die S. 443 beschriebene Verbindung. Das Gelingen der Sodagewinnung ist wesentlich davon bedingt, jene Verbindung vom Aufquellen zu hindern, wie durch den Einfluss der Kohlensäure geschieht.

Es würde zu viel Raum wegnehmen, auf die zahlreichen sonstigen Methoden der Soda- und Aetznatronfabrikation einzugehen, die, ohne in die Praxis übergegangen zu sein, doch Interesse haben. Sie bezwecken theils die Gewinnung jener Producte aus Kochsalz, theils aus Sulfat, theils aus Natronsalpeter, theils aus natronhaltigem Feldspath. Wenn man auch nur die wichtigeren Erfindungen und Vorschläge ins Auge fasst, so würden doch wenigstens 36 verschiedene Methoden hier zu erörtern sein.

Der Chlorkalk und die Bleichsalze.

Die Anwendung des Chlors zum Bleichen findet im gewöhnlichen Allgemeines. Leben wie in der Industrie in ausgedehntem Massstabe statt. Das Chlor selbst ist aber schwer zu handhaben, nachtheilig für die Gesundheit, ungeeignet zum Versenden. Letzteres gilt auch für Chlorwasser in Bezug auf das Missverhältniss des Chlorgehalts zu seinem Gewichte. Die Producte die man durch Behandeln von starken Basen mit Chlor erhält, die sogenannten *Bleichsalze*, sind ungleich zweckmässiger, sie lassen sich versenden, können hinreichend haltbar gemacht werden und besitzen eine Bleichkraft, die zu ihrem Gewicht in entsprechendem Verhältniss steht. Am meisten gilt dies für den Chlorkalk, der eigentlich als eine Art festes versandbares Chlor zu betrachten ist.

Wenn man Chlorgas über gelöschten Kalk leitet, so wird es lebhaft und in grosser Menge aufgesaugt; das Product, der *Chlor- oder Bleichkalk*, äusserlich dem gelöschten Kalk ähnlich, hat eine stark oxydirende und bleichende Kraft. Diese besitzt auch der in Wasser auflösliche Theil, nicht so der darin unlösliche Theil. Denn der Chlorkalk wird stets nur zu einem gewissen Betrag von Wasser aufgenommen und hinterlässt stets einen darin unlöslichen Rest.

Der Chlorkalk ist zuerst von Tennant und Macintosh im Jahre 1798 erfunden und insofern seine Gewinnung eine sehr passende Verwendung von Salzsäure zur Chlorentwicklung einschliesst, im Sinn einer Verwerthung dieser Säure gewöhnlich als ein Nebenbetrieb der Sodafabriken behandelt worden. Der Betrieb auf Chlorkalk zerfällt in die Entwicklung des Chlorgases und in die Sättigung des gelöschten Kalks mit diesem Gase.

Braunstein und Chlorentwicklung.

Obwohl viele verschiedene Wege zur Chlorerzeugung in Vorschlag, auch hier und da zur Ausführung gekommen sind, so geschieht diese doch selten anders als aus Salzsäure mit sogenanntem *Braunstein*. Hierbei sind wieder zwei Fälle möglich: man geht entweder vom Chlornatrium aus, indem man dies mit Schwefelsäure in Gegenwart von Braun-

stein zersetzt, so dass die Salzsäure in der Chlormischung selbst erzeugt wird; oder man bringt die in einem besondern Process in den Sodafabriken beim Sulfatbetrieb gewonnene Salzsäure mit Braunstein zusammen. In beiden Fällen ist der Braunstein das wesentliche Hilfsmittel, die Salzsäure in Chlor zu verwandeln.

Das unter dem Namen Braunstein bekannte natürliche Product findet sich meist in geringer Tiefe unter der Oberfläche und wird deshalb gewöhnlich durch Tagebau, nicht durch Tiefbau, gewonnen. Es ist, in seiner mineralogischen und chemischen Zusammensetzung ungemein wechselnd, eigentlich nur ein Gemenge von verschiedenen Manganerzen (Sauerstoffverbindungen des Mangans) mit mehr oder weniger anderweitigen, für die Chlorentwicklung nachtheiligen oder werthlosen Beimengungen. Folgende Manganerze sind die häufigsten Bestandtheile des Braunsteins:

Die Manganerze.

Pyrolusit (Weichmanganerz), meist wohl krystallisirt, weich, leicht zu einem schwarzen Pulver zerreiblich, abfärbend. Im reinen Zustande blosses Hyperoxyd (MnO_2), giebt in der Glühhitze, unter Reduction zu Oxyduloxyd, nur Sauerstoff, kein Wasser. Enthält 63,3 Proc. Mangan und 36,6 Proc. Sauerstoff. Seltener kommt der Goroilith (Hyperoxydhydrat) vor *).

Der Hausmannit (Schwarz-manganerz), krystallinisch, lebhaft glänzend, giebt beim Zerreiben ein kastanienbraunes Pulver, beim Glühen kein Wasser, färbt concentrirte Schwefelsäure lebhaft roth. Er ist ein dem Magneteisen entsprechendes Oxydoxydul (Mn_2O_3 , MnO), mit 72,2 Mangan und 27,8 Sauerstoff.

Der Braunit; derselbe ist härter als Feldspath, nicht abfärbend, giebt ein braunschwarzes Pulver, ist ebenfalls krystallinisch von lebhaftem Glanze, der Zusammensetzung nach Manganoxyd (Mn_2O_3).

Der Manganit (Glanzmangan), krystallinisch, stahlgrau bis eisen-schwarz, härter als Flussspath. Giebt beim Erhitzen Wasser ab, färbt Schwefelsäure nach längerer Zeit roth. Hat die Zusammensetzung des Manganoxhydrodrats, (Mn_2O_3 , HO), mit 62,6 Proc. Mangan, 27,2 Sauerstoff und 10,2 Wasser.

Psilomelan (Hartmanganerz, Schwarzeisenstein), schwarz bis stahlgrau, härter als Flussspath, stalaktit-, trauben- und nierenförmige Masse, von mattem Glanze und derben, bisweilen körnigem Gefüge. Pulver schwarz, färbt concentrirte Schwefelsäure roth, giebt beim Erhitzen Wasser ab. Enthält neben Mangan stets andere Schwermetalle, sowie Metalle der Erden und Alkalien; ob in blossen Gemengen oder in bestimmter Verbindung, ist nicht festgestellt. Sein Wassergehalt ist 3 bis 6 Proc.

Wad (Manganschaum), bald dichtere, bald erdige, mulmige, guhrartige, rothbraune, ins Bläulichschwarze gehende Masse. Keine bestimmte

¹⁾ Unter dem Namen Varvicit hat man ein Gemenge von Superoxyd mit Oxydhydrat als besondere mineralogische Art unterscheiden wollen.

mineralogische Art, wahrscheinlich Zersetzungsproduct verschiedener Manganerze, von ungemein schwankender Mischung. Verhält sich beim Erhitzen wie Manganit. Wie das vorhergehende Manganerz mit mannichfachen anderen Metalloxyden gemengt.

Sämmtliche genannten Braunsteinerze kommen in der Eigenschaft überein, mit Salzsäure Chlor zu entwickeln, und zwar in Mengen, welche im Verhältniss zu demjenigen Antheil Sauerstoff stehen, die sie mehr enthalten als das Manganoxydul (disponibler Sauerstoff). Am meisten liefert der Pyrolusit, am wenigsten das Wad, von welchem nur einige bessere Sorten noch als Braunstein anzusehen sind. In jeder Grube kommen verschiedene Manganerze unter einander vor, ja in demselben Handstück und selbst in demselben Krystall, so dass der Braunstein des Handels stets als ein Gemenge verschiedener Manganerze erscheint; daher geben die käuflichen Braunsteine fast ohne Ausnahme beim Erhitzen Wasser. Da aber die einzelnen Manganerze nur sehr ausnahmsweise frei sind von anderweitigen mineralischen Beimengungen, manche sie als zufällige oft in erheblicher Menge und noch andere sie als constituirende Bestandtheile enthalten, so ist der käufliche Braunstein nicht bloss ein Gemenge von Manganerzen unter sich, sondern auch mit sonstigen verschiedenartigen Erd- und Metallverbindungen und zwar: des Eisens, Kupfers, Bleies, Nickels, Kobalts, Thalliums, Arsens, Vanadins, des Baryts (als Schwerspath und kohlensaurer Baryt bis 16 Proc.), des Kalks, der Bittererde, des Ceroxyds, des Kalis und Natrons; dazu kommen noch Kieselerde in Verbindungen und als Quarz (W. Hofmann fand 13 Proc. in einem Braunstein), Thonerde (oft als Thon), Salpetersäure und organische Substanzen. Diese Beimengungen sind zum Theil von der Art, dass sie bei der Verwendung des Braunsteins einen Theil der Säure binden und der Chlorentwicklung entziehen, welcher Theil natürlich als Verlust zu berechnen ist. Der Werth des Braunsteins des Handels ist daher zusammengesetzter Natur: er steht in geradem Verhältniss zu der Menge Chlor, die er aus Salzsäure entwickelt, und in umgekehrtem Verhältniss zu dem Aufwand an Säure dazu. Bei der völligen Unsicherheit und den grossen Wechseln in der Beschaffenheit des Braunsteins sind die nach den bekannten Methoden auszuführenden Proben im laufenden Betrieb unerlässlich. Man pflegt bei diesen Proben den Werth des Braunsteins gewöhnlich nicht nach der Menge Chlor, die er entwickelt, auch nicht nach dem Betrag an disponiblen Sauerstoff, sondern gewöhnlich in der untersuchten Probe gleichwerthigen Menge reinen Manganhyperoxyds auszudrücken. Wenn also ein Braunstein z. B. zu 60 Proc. Hyperoxyd angeboten oder befunden wird, so ist damit nicht gesagt, dass er wirklich 60 Proc. Hyperoxyd enthält, sondern dass 100 Theile dieses Braunsteins so viel Chlor entwickeln wie 60 Thle. reines Hyperoxyd. Wo man den Werth des Braunsteins mit Oxalsäure nach dem Mass der entwickelten Kohlensäure bestimmt, ist selbstverständlich diejenige Kohlensäure abzurechnen, welche aus den beigemengten kohlensauen Erden stammt, eine

Käuflicher
Braunstein:

Werth
desselben.

Rücksicht, die im Verkehr schon gröblich verletzt worden. Von grossem Einfluss auf das Ergebniss der Proben ist ferner die grosse Hartnäckigkeit, mit der der Braunstein die hygroskopische Feuchtigkeit zurückhält; er giebt sie erst bei längerer Einwirkung der Trockenwärme ab, bei 100° C. immer unvollständig, erst wenn man ihn der Temperatur von 120° aussetzt, kann man ihn als vollkommen trocken annehmen. Ueber diese Temperatur hinaus erhitzt, fängt auch das gebundene Wasser an wegzugehen. Um übereinstimmende und überhaupt vergleichbare Proben zu erhalten, muss man daher entweder von völlig trockenem oder von einem Braunstein ausgehen, der bei einer bestimmten Temperatur eine bestimmte Anzahl Stunden behandelt, also wenigstens auf ein gleiches Mass des Feuchtigkeitsgehaltes gebracht ist. In England sind die Proben allgemein auf eine Trocknung bei 100° C. bezogen; der Braunstein sollte aber bei dieser Temperatur als feinstes Pulver in dünnen Schichten wenigstens 6 Stunden behandelt werden, um sicher zu gehen (Fresenius). Die Erscheinung, dass manche Braunsteine schon beim Erhitzen mit blosser Schwefelsäure etwas Chlor abgeben, erklärt sich aus ihrem Gehalt an Chlorüren (Chlorcalcium etc.).

Braunstein-
gruben.

Die bekanntesten Braunsteingruben sind die in Spanien, zu Romaneche in Frankreich, dann die zu Ilmenau in Thüringen, Ilfeld im Harz, Giessen in Hessen.

Zu Ilfeld findet sich der Braunstein zwischen den Absonderungen des Porphyrs auf Gängen und Trümmern, die, vielfach gebrochen und verschoben, zu Tag gehende Nester von selten mehr als 6 bis 8 Lachter Länge mit einem gewissen Streichen bilden. Das geförderte Erz, nachdem es zuerst durch Handscheidung möglichst von dem beibrechenden Kalkspath befreit ist, wird in vier Sorten ausgelesen. Die erste Sorte sind die von Gangart völlig reinen krystallinischen, glänzenden Stücke von braunem bis schwarzem Strich. Die zweite Sorte bildet das Erz mit fein eingesprengten Beimengungen, die durch Handscheidung nicht beseitigt werden können. Die dritte Sorte, von rothbraunem Strich, besteht wesentlich aus Psilomelan und Hausmannit. Der Abschlag vom Handscheiden und die Schurerze (innig mit Porphyr verwachsener Braunstein) werden rösch gepocht auf Setzmaschinen aufbereitet, in diesem halbreinen Zustande feingepocht und auf Schliech gezogen. Der Gehalt dieser Sorten an disponiblen Sauerstoff ergab sich zu

1. Sorte	2. Sorte	3. Sorte	Schliech
13 Proc.	11 Proc.	6 bis 7 Proc.	8 bis 9 Proc. (Kerl).

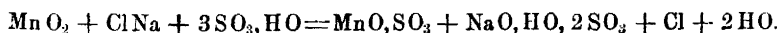
Der Braunstein von Giessen liegt unter manganhaltigem Thon unmittelbar auf dem Dolomit und bildet muldenförmige Lager von oft beträchtlicher Mächtigkeit, bis zu 10 und 12 Meter. Der Pyrolusit, zuweilen in Brocken von einigen Fuss Durchmesser in einer weichen Masse, (sogenanntem „*Manganmulm*“) liegend, ist vorwaltend; Psilomelan in Absonderungen von oft mehreren Centnern; Wad stellenweise in kleinen Nestern. So wie er in den Handel kommt enthält der Braunstein von

Giessen etwa 8 Proc. gebundenes Wasser, aber auch verschiedene lösliche Salze. Deville und Debray fanden in 1 Kilogramm:

Schwefelsauren Kalk	0,20 Grm.	Uebertrag . . .	1,11 Grm.
Chlorcalcium . . .	0,40 "	Salpetersaures Natron	0,70 "
Chlormagnesium . .	0,16 "	Salpetersaures Kali .	1,26 "
Chlornatrium . . .	0,35 "	zusammen	3,07 Grm.

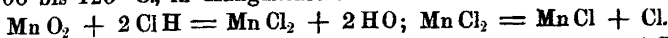
lösliche Salze.

Entwickelt man das Chlor aus Kochsalz und Schwefelsäure, so ist das S. 388 auseinandergesetzte Verhalten dieser beiden Körper in Betracht zu ziehen. Es wird zunächst nur ein Theil der Salzsäure frei, also auch nur ein Theil Chlor entwickelt, weil sich anfangs doppeltchwefelsaures Natron bildet. Erst bei höherer Temperatur zerlegt dies den Rest des Chlornatriums, so dass der Rest des Chlors frei wird. Will man daher das Chlor bei einer Temperatur austreiben, die die Siedhitze des Wassers nicht sehr übersteigt, so muss man auf 1 Atom Hyperoxyd und 1 Atom Chlornatrium 3 Atome Schwefelsäure rechnen (L. Müller, Beringer), so dass gleich zu Anfang alles Chlornatrium doppeltchwefelsaures Salz bilden kann, während zugleich einfachschwefelsaures Manganoxydul entsteht und der ganze Betrag der Salzsäure auf einmal frei, also auch alles Chlor entwickelt wird:



Wo man auf diesen Weg der Chlorentwicklung direct aus Kochsalz und nicht aus Salzsäure angewiesen ist, kann man auf zwei Arten verfahren. Entweder arbeitet man mit einer Mischung der drei Ingredienzien, Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure; alsdann ist höhere Temperatur als 120° nöthig, die Dampfheizung reicht nicht mehr zu und es bleibt im Rückstand ein Gemenge von schwefelsaurem Natron mit schwefelsaurem Manganoxydul, welches sehr schlecht zu verwerthen ist. Oder man richtet sich so ein, dass in demselben Apparat die Entwicklung der Salzsäure mit Schwefelsäure und die Zersetzung der Salzsäure mit Braunstein getrennt nebeneinander stattfinden. Nach Monod geschieht dies am zweckmässigsten in zwei verbundenen Gefässen oder einem Gefäss mit zwei Abtheilungen: in der ersten entwickelt man Salzsäure als Gas, und lässt dies in die zweite Abtheilung in Wasser streichen, worin der Braunstein zertheilt liegt.

Beim Zusammenbringen von Chlorwasserstoffsäure mit Manganhyperoxyd entsteht bekanntlich sofort die höhere Chlorstufe des Mangans und Wasser; erstere zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur, vollständiger bei 100 bis 120° C., in Manganchlorür und Chlor:



Auf 3 Theile reines Hyperoxyd wären demnach fast genau 5 Theile trockne Salzsäure zu berechnen, welche die Hälfte ihres Chlors oder 2,43 Gwthle. abgibt. In der Praxis hat man aber niemals Manganhyperoxyd, sondern käuflichen Braunstein und deswegen den Zusatz des-

selben nach dem Ergebniss der Probe zu berechnen. Ferner sind die Säuren von wechselndem Wassergehalt und werden theilweise von den kohlen-sauren Erden etc. gebunden, welchen Umständen ebenfalls Rechnung zu tragen ist. Endlich muss die Mischung zur Chlorentwicklung erwärmt werden können.

Bei der Wahl des Materials zu den Entwicklungsgefässen ist man natürlich auf die Stoffe eingeschränkt, die weder von den Säuren noch von Chlor erheblich angegriffen werden. In den ersten Zeiten bediente man sich grosser geschlossener Bleiflaschen mit drei Hälsen: einer zum Eintragen des Braunsteins, einer mit dem Rohr zur Ableitung des Chlors, einer zum Durchgang einer Rührvorrichtung, um das Anbacken der Mischung zu verhindern. Dazu kam ein Sförmig gekrümmtes Rohr zum Eingiessen der Säuren. Die Heizung des Gefässes geschah durch Dampf von aussen; zu dem Ende war das Bleigefäss mit dem unteren Theil in einen eisernen nur mit dem Rand anschliessenden Kessel eingesetzt und der Dampf circulirte in dem Zwischenraum. Ein Abzugsrohr am Boden gestattete die Entleerung des Gefässes von der abgetriebenen Mischung. Diese Gefässe fassten nur wenige Centner Mischung, zumal man sie nicht viel über die Hälfte anfüllen durfte um das Uebersteigen zu verhindern. Die Chlorentwicklung dauerte 36 Stunden, die letzten 12 Stunden mit Dampfheizung. Man bedurfte für einigermassen ausgedehnte Betriebe auf Chlorkalk eine grössere Zahl solcher Bleigefässe, woraus Kosten an Material, vermehrte Arbeitslöhne u. s. w. erwuchsen. Nicht viel besser war man mit Chlorentwicklern von Steinzeug daran; auch diese können nur von mässigem Umfang gefertigt werden, vertragen ausserdem den Temperaturwechsel und das Heizen schlecht, obwohl sie dem Chlor am besten widerstehen,

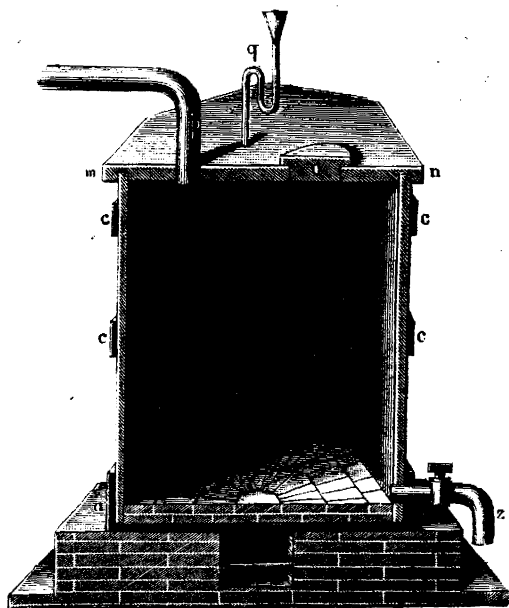
Gegen Ende der dreissiger Jahre fing man an in den englischen Fabriken grosse Chlorentwickler von Sandsteinplatten aus Yorkshire zu bauen von der Form Fig. 146 a. f. S. Sie waren aus acht Platten zusammengestellt, die von unten durch ein eisernes Bodenstück *a*, in der Mitte durch Reifen *cc* und von oben durch den Steindeckel *mn* zusammengehalten wurden. Zum Schutz des eisernen Bodens *a* gegen die Säure pflasterte man diesen mit einer doppelten Lage feuerfester Steine. Durch *o* trug man den Braunstein ein, durch *q* die Salzsäure, das Chlorgas nahm seinen Weg durch das Rohr *p*, zur Entleerung der Rückstände diente das Rohr *z*. Eine kleine Feuerung unter dem eisernen Boden, wie in der Abbildung, oder ein Mantel für Dampfheizung gab die erforderliche Wärme. Obwohl diese Steinblasen weit mehr fassten, viel mehr Chlor gaben, so waren sie doch mit manchen Uebelständen verbunden: Es ist vorgekommen, dass solche Blasen (*stills*, wie man sie nannte) mit Gewalt, unter Wegschleudern des Deckels hoch in die Luft, explodirten; der Braunstein setzte sich in Ermangelung von Rührwerkzeugen am Boden fest; die durchsickernde Säure griff das Eisen stark an; es waren acht Längsfugen und viele Quersfugen mit Kitt dicht zu halten; die Chlor-

Die Chlorentwickler:
aus Blei;

Aus Sandstein;
älteste

entwicklung ging zuletzt, nach 18 bis 24 Stunden, sehr langsam und blieb selbst nach 36 bis 48 Stunden noch unvollständig. Chlor-entwickler.

Fig. 146.



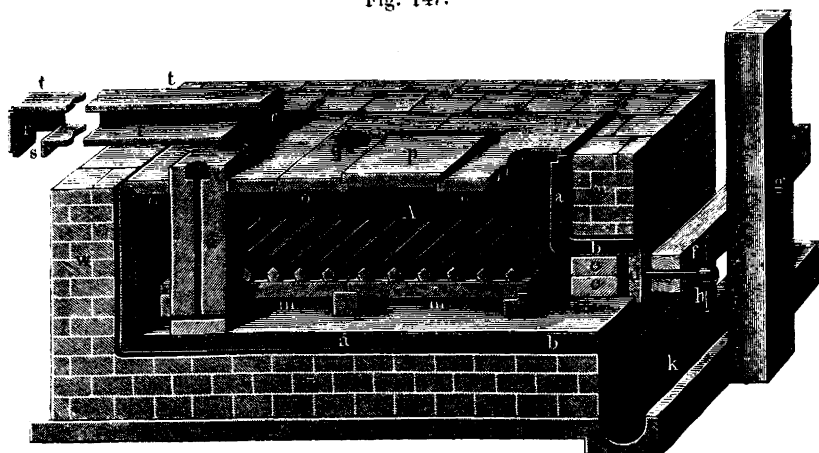
Dazu kam, wie bei allen älteren Methoden, die Nothwendigkeit, den Braunstein vor der Anwendung auf Kollermühlen zu mahlen, eine namentlich bei harten, an Pyrolusit armen Braunsteinsorten lästige und Kosten verursachende Arbeit.

In der gegenwärtigen Zeit hat man kaum mehr andere Chlorentwickler, als die Fig. 147 abgebildeten in Form von grossen zu je zwei miteinander verbundenen viereckigen Kasten A. Sie bestehen aus zwei Haupttheilen: aus dem eigentlichen Chlorentwickler *aa* und aus dem Mantel von gebrannten Steinen *w*, zum Zusammenhalten der Wärme und grösserer Festigkeit des Ganzen, nebst dem Zubehör. Die Chlorentwickler sind aus einem Sandsteinblock im Ganzen gehauen und mit einer Deckplatte *o, o* von Sandstein geschlossen. Erforderlichen Falls setzt man auch, wo keine massiven Sandsteine brechen, die Entwickler aus einzelnen Platten zusammen. In jedem Fall wird der Sandstein vorher in Theer gekocht bis zur vollständigen Tränkung. Die Wände der Chlorentwickler sind 15 bis 20 Centimeter stark, ihre Länge beträgt 2 Meter, ihre Breite 1,1, ihre Höhe 0,75 Meter; die Mauern des Mantels *w* sind 25 Centimeter stark. Zwischen diesem Mantel und den Wänden *ab* des Chlor-

Aus Sand-
stein;
neuer.

Chlorentwickler aus Sandstein. entwicklers ist ein Zwischenraum von 2 Centimeter ringsum, den man mit Pech ausgiesst, um vollkommene Gasdichte zu erhalten.

Fig. 147.



Im Abstand von ungefähr 3 Centimeter vom Boden des Chlorentwicklers liegt ein Rost, aus den Stäben *n, n* auf den Balken *ll* und *mm* (alles natürlich ebenfalls aus Sandstein in Theer gekocht) zur Aufnahme des Braunsteins, den man durch die weite mit einer Sandsteinplatte verschliessbare Oeffnung *p* einbringt. Durch die mit einem passenden Sandsteinstöpsel versehene kleine Oeffnung *q* in der Deckplatte tritt das Rohr zum Zuführen der Salzsäure. Die in diese Deckplatte eingepasste Sandsteinsäule *uv* ist oberhalb der Länge, unterhalb der Quere nach durchbohrt, so dass sie eine Röhre bildet, in deren erweiterte obere Mündung das Dampfrohr zum Einleiten von Dampf behufs der Heizung eingesetzt wird. Ein weiterer aus Sandsteinplatten zusammengefügtter Kanal *r, s, t*, mit den beiden Enden in die Deckplatte mündend, leitet das entwickelte Chlorgas von dem ersten in den zweiten Entwickler, von wo es nach den Kalkkammern geht. An der gegenüberstehenden schmalen Seite des Chlorentwicklers ist ein weiter Hals *b, b* mit dem Boden gleich angebracht zum Ablassen der erschöpften flüssigen Rückstände in die Rinne *k*, sowie zum Reinigen und Abspülen. Den Verschluss dieses Halses bilden zunächst mit Lehm bestrichene, gebrannte Steine *cc*, darauf eine Lage Lehm, zuletzt der Deckel *d* von Sandstein mit übergreifendem ebenfalls mit Lehm bestrichenem Falz. Vor der Rinne *k* sind zwei stehende Hölzer *g, g* (s. a. Fig. 150) in den Boden getrieben, gegen welche sich der bewegliche Riegel *f* mit der Druckschraube *h* zum Anpressen des Deckels *d* anlehnt. Zu seinem Schutz ist derselbe mit einer eisernen Platte bedeckt, auf welche die Schraube wirkt. Beim Entleeren des abgetriebenen Inhaltes löst man die Schraube und kann dann diese sammt dem

Riegel *f* und den Steinen *c, c* zur Seite legen, so dass der Chlorrückstand frei abfließt und die Mündung des Halses zugänglich wird.

Chlorentwickler aus Sandstein.

Ist der Kasten abgetrieben, von den Rückständen entleert und nachgespült, so giebt man ihm eine neue Beschickung, nachdem man den Hals *bb* wieder geschlossen hat. Zuerst trägt man den Braunstein, (etwa 10 Centner) ungemahlen, so wie er im Handel bezogen wird, durch die Oeffnung *p* der Deckplatte ein, breitet ihn auf dem Rost aus, und setzt den Deckel von *p* mit Kitt (gleiche Theile Mennige und Pfeifenthon mit Leinöl) ein. Zum Einbringen der Salzsäure dient ein Bleigefäß mit Heber von der Form Fig. 148, welches man so auf den Deckel des Sand-

steinkastens stellt, dass der längere Schenkel *b* des Hebers in die Oeffnung *q* (Fig. 147) passt, wo er verkittet wird. Füllt man das Gefäß mit Salzsäure, so gelangt der Heber in Thätigkeit von dem Augenblick an, wo der Spiegel der Flüssigkeit die Höhe vom Scheitel des Hebers, d. h. die punktirte Linie *a*, überschritten hat. Von da an zieht die Säure von selbst durch den Heber bis zur gänzlichen Entleerung des Gefäßes ab. Gewöhnlich stürzt man einen Ballon Salzsäure über das Bleigefäß um, der sich dann durch dieses

Fig. 148.



Gefäß entleert. Ein durchlöcherter Boden im Bleigefäß über der Abflussöffnung des Hebers dient zur Verhinderung etwaiger Verstopfungen des Hebers durch einfallende Unreinigkeiten. Mit dieser Art die Säure einzubringen sind mancherlei Vortheile verbunden: es kann kein Chlorgas entweichen, während man die Säure nach Belieben, in stärkerem oder schwächerem Strahl, stetig oder in gebrochenen Antheilen zulassen kann, wie es eben die Natur des Braunsteins, seine bald grössere bald geringere Aufschliessbarkeit, und der Gang der Gasentwicklung erheischt. Die einströmende Säure schlämmt die feinen mehligten Theile des Braunsteins durch den Rost; die gröberen Theile und Stücke bleiben darauf liegen. Zu Anfang (bei weichem Braunstein, etwa 12 Stunden lang) entwickelt sich das Chlor ohne Hülfe von Wärme. Von diesem Zeitpunkt an lässt man Dampf ein bis die Temperatur der Flüssigkeit auf 30° bis 40° C. gestiegen ist, dann in regelmässigen Zeitabschnitten (etwa alle zwei Stunden) wieder, bis die Temperatur nach und nach von 12° zu 12° C. steigend bis auf 90° gekommen ist.

Um zu erkennen, ob die Chlorentwicklung zu Ende, die Säure hinreichend weit ausgenutzt ist, nimmt man eine Probe der Flüssigkeit aus der Oeffnung *p*, verdünnt sie mit Wasser und versetzt sie mit einer verdünnten ammoniakalischen Kupferlösung, bis sich ein bleibender Niederschlag von Kupferoxyd bildet. Wenn nur noch sehr wenig von der Kupferlösung dazu erforderlich ist, so sieht man die Operation als beendet an.

Der beschriebene Apparat ist mannichfach abgeändert worden. So

Chlorentwickler;
aus Sandstein.

hat man solche mit Dampfheizung von aussen; ein Mantel von Sandsteinplatten umgiebt den Chlorentwickler im Abstand von 10 bis 15 Centimeter, worin Dampf circulirt. Diese Art der Heizung erfordert viel mehr Dampf, wirkt langsamer, gewährt jedoch den Vortheil, dass sich der Dampf nicht mit dem entwickelten Chlor mischt. — Statt des einfachen Rostes haben manche mehrere Braunsteinlagen über einander auf gelochten Sandsteinplatten. Noch andere hängen siebartig durchbrochene mit dem Braunstein gefüllte Gefässe von Thon in die Entwickler. — Anstatt die Salzsäure mit der Bleikanne einzugiessen, bringt man sie auch wohl an einer passenden Stelle in oder ausserhalb des Gebäudes durch Sandsteintröge ein, die durch ein bis unter die Flüssigkeit des Chlorentwicklers tauchendes Rohr mit diesem in Verbindung stehen.

Die Sandsteinkasten zur Entwicklung des Chlors aus Salzsäure mit Braunstein nach obiger Art obwohl als die zweckmässigsten allgemein eingeführt, sind von Unbequemlichkeiten nicht ganz frei. Wenn schon auf Grund des chemischen Vorgangs der Zersetzung der Salzsäure durch Braunstein die Hälfte dieser Säure als Manganchlorür im Rückstand bleibt und verloren geht, so ist dieser Verlust in der Praxis bedeutend grösser und bis auf $\frac{2}{3}$ anzuschlagen, theils wegen unvollständiger Zersetzung, theils wegen Bindung der Salzsäure durch kohlen-sauren Baryt, Kalk und dergleichen, wodurch obendrein dem Chlor noch Kohlensäure beigemischt wird. — Das Einleiten von Wasserdampf in den Apparat selbst hat leicht, namentlich bei ungeschickter Behandlung, zu starke Verdünnung (also Abschwächung der Salzsäure) sowie Beimischung von Wasserdampf zum Chlorgas zur Folge. Das Chlor muss aus diesem Grunde durch Kühlgefässe geleitet werden, ehe man es zum Kalk treten lässt. Zur Minderung der Menge des zuzuleitenden Dampfs hat man auch wohl empfohlen, zuletzt heisseren hochgespannten Dampf (20 Pfd. Druck auf 1 Quadrat Zoll) anzuwenden. Ferner ist in diesen Apparaten nur Braunstein in Stücken, nicht aber sind die billigeren mulmigen oder erdigen Sorten zu gebrauchen.

Chlorentwicklung;
besondere
Methoden.
Nach Lund.

Noch sind einige Vorschläge und seltener ausgeübte Arten der Chlorentwicklung mit einigen Worten zu erwähnen.

Nach R. de Luna soll man das Gemenge von Braunstein und Kochsalz mit krystallisirter schwefelsaurer Bittererde statt mit Schwefelsäure versetzen. Man erhält auf der einen Seite Chlor und Wasserdampf, auf der anderen Seite schwefelsaures Natron, Manganchlorür und Bittererde:

$$\text{MnO}_2 + 2\text{ClNa} + 2\text{MgO}, \text{SO}_3, \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaO}, \text{SO}_3 + \text{MnCl} + 2\text{MgO} + \text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}.$$

Der Ersparniss an Schwefelsäure steht gegenüber, dass man das schwefelsaure Natron mit den anderen Verbindungen gemischt erhält.

Nach Clemm soll man auf 44° B. (= 1,435 specif. Gew.) eingedickte Lösung von Chlormagnesium *) mit Braunstein (2 At. Chlormagnesium auf

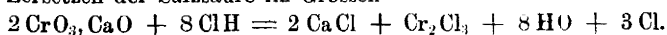
*) Die Anwendung von Chlormagnesium ist schon von Binks und Macqueen vorgeschlagen.

Nach
Clemm.

1 At. Hyperoxyd oder dessen Aequivalent) heiss versetzen, die nach dem Erkalten erstarrende Masse in Stücke zerschlagen, in gemauerten Kammern ausbreiten und auf 300° erhitzten Dampf darüberleiten. Das Chlormagnesium zersetzt sich, man erhält Chlor mit Wasser und Salzsäure gemengt, welche letztere entfernt werden müssen. Die Chlorentwicklung soll namentlich bedeutend rascher als nach der gewöhnlichen Art verlaufen.

Eine andere Reihe von Methoden der Chlorentwicklung hat das ge-
 gemein, dass sie das Chlor ohne Anwendung von Braunstein entwickeln. Ohne Braunstein.
 Hierher gehören folgende: die S. 296 erwähnte, bei Tennant eingeführte nach Dunlop, aus Kochsalz, Chilisalpeter und Schwefelsäure. Ferner Oxland's Methode, Zersetzung eines Gemisches von Salzsäuregas mit Luft in der Hitze zu Wasser und freiem Chlorgas. — Longmaid erhitzt ein Gemisch von Schwefelkies mit Kochsalz in Oefen, die eine genaue Regelung des Luftzuges und der Temperatur gestatten, erst bei niederem Hitzgrad, bis keine Schwefelsäure mehr kommt und das Schwefeleisen in schwefelsaures Eisen übergegangen ist, dann bei erhöhter Temperatur, wo sich Chlor entwickelt. Wie man sieht, ist dies dasselbe, was man „chlorirende Röstung“ in der Metallurgie nennt. So geeignet der Process ist, wo es gilt, Verbindungen des Silbers in Chlorsilber zu verwandeln, so wenig eignet er sich, um ein für Bleichkalkfabrikation hinreichend reines Chlor zu erzielen. Dasselbe gilt für die gleichbedeutende Methode Macfarlane's, wonach Eisenvitriol mit Kochsalz gegläht wird.

Nachdem schon auf die Salze der Chromsäure von R. E. und B. W. Rogers (zweifach-chromsaures Kali mit Salzsäure) und von Gentile (chromsaures Chlorkalium = $\text{KCl}, 2\text{CrO}_3$) für die Chlorentwicklung im Kleinen hingewiesen worden, empfahl Shanks den chromsauren Kalk Mit chromsaurem Kalk. zum Zersetzen der Salzsäure im Grossen



Das Chlor entwickelt sich zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur, der Rest durch Erhitzen. Es bleibt eine grüne Flüssigkeit; durch Fällen mit Kalkmilch setzt sich das Chromchlorid unter Bildung von Chlorecalcium in Chromoxyd um. Durch Trennung des Niederschlags, Vermischen mit einem weiteren Zusatz von Kalk und Rösten des getrockneten Gemenges erhält man wieder chromsauren Kalk, der wie anfangs benutzt wird. Umständlichkeit bei einer Ausbeute von nur $\frac{3}{8}$ des Chlors der Salzsäure steht dem Verfahren entgegen.

Laurens entwickelt das Chlor aus Kupferchlorid: $2\text{CuCl} = \text{Cu}_2\text{Cl} + \text{Cl}$ Mit Kupferchlorid.
 + Cl. Man mischt das Chlorid mit der Hälfte Sand, bringt das Gemisch zur vollkommenen Trockne und erhitzt in Thongefässen von der Form der Gasretorten auf 300°C. Das Kupferchlorür im Rückstand wird mit Salzsäure wieder zu Chlorid aufgelöst. Nach A. Vogel erhält man nicht die Hälfte, sondern nur $\frac{1}{3}$ Aeq. (13,8 Proc.) Chlor; es bleibt ein Rückstand, der mit Wasser ein lösliches Chlorid und unlösliches Chlorür bildet; dieses zersetzt sich an der Luft in Chlorid und Kupferoxydhydrat,

Chlorentwicklung,
nach Schlösing.

welches letztere dann mit Salzsäure ebenfalls in Chlorid umgewandelt wird.

Erhitzt man nach Schlösing Manganhyperoxyd in einem Gemisch von Salpeter- und Salzsäure, so wird anfangs, so lange eine gewisse Concentration nicht überschritten ist, selbst im Sieden nur die Chlorwasserstoffsäure (in Wasser und freies Chlor) zersetzt, während die Salpetersäure an Manganoxydul gebunden in der Flüssigkeit verbleibt. Erst jenseits dieses Concentrationsgrades entweichen mit dem Chlorgas salpetrige Dämpfe. — Dieses Verhalten benutzt Schlösing zu einem Verfahren der Chlorentwicklung, wobei das Manganhyperoxyd leicht immer wieder aus den Rückständen erhalten werden kann. Man mischt 4 Aeq. Salpetersäure (zu 505 Grm. wasserfreier Säure im Liter) mit 3 Aeq. Salzsäure (zu 397 Grm. wasserfreier Säure im Liter) mit $\frac{1}{4}$ Volum der beiden Säuren an Wasser und entwickelt daraus das Chlor mit Manganhyperoxyd. Der Rückstand ist eine Auflösung von salpetersaurem Manganoxydul. Eingedampft und erhitzt entwickelt derselbe bei 150° bis 200° C. salpetrige Dämpfe, die man in den Schwefelsäurekammern verwendet, während das Mangan als sehr reines Hyperoxyd, angeblich 93 bis 94 Proc. der angewandten Menge, zurückbleibt.

Behandlung des Kalks mit Chlor.

Bedingungen der
Güte des
Chlorkalks.

Wenn der Bleichkalk den Anforderungen entsprechen soll, die man an ihn als Handelswaare macht, so muss er eine blendend weisse, wenig feuchte, sich bei Druck aber noch ballende, mehligte Masse vorstellen, die sich zart, aber nie körnig oder sandig anfühlt. Ein guter Bleichkalk muss vor allen Dingen eine gewisse Stärke (bleichende Kraft) und möglichste Haltbarkeit, d. h. die Eigenschaft besitzen, sich während des Versendens und bei der Aufbewahrung nicht merklich zu zersetzen, oder an seiner Stärke zu verlieren, er darf nicht feucht oder nass werden. Diese Eigenschaften sind an eine Reihe von Bedingungen geknüpft, die theils in der Beschaffenheit des Kalks, theils in seiner Behandlung beim Löschen, theils in der Behandlung mit dem Chlor, theils endlich in der Behandlung des fertigen Productes liegen.

Beschaffenheit des
Kalks.

Möglichste Reinheit des Kalks ist die erste Voraussetzung. In verdünnten Säuren unlösliche Bestandtheile kieseliger und thoniger Natur geben nur todttes Gewicht und sind insofern ein Hinderniss den Chlorkalk auf die gehörige Stärke zu bringen, um so mehr, als diese Beimengungen in vielen Kalken mehrere Procente ausmachen. Ein Gehalt an Eisen und Mangan wirkt schon bei mässigem Betrag färbend; damit behaftete Kalke geben ein Product von unreiner Weisse. Chlorkalk aus bittererdehaltigen Kalksteinen ist weit weniger haltbar. Organische Substanzen in dem Kalk schaden nicht, insofern sie beim Brennen des Kalks

zerstört werden. Nach diesen Gesichtspunkten hat man die Auswahl des Kalks zu treffen.

Die zweite Voraussetzung eines guten Productes ist die richtige Behandlung beim Löschen. Gebrannter ungelöschter Kalk nimmt kein Chlor auf und ist zu Chlorkalk nicht verwendbar. Nach Morin absorbiert gebrannter Kalk, mit $\frac{1}{2}$ Atom Wasser gelöscht 32 Proc., mit 1 bis 2 Atom Wasser gelöscht, also bis über die Bildung von Hydrat hinaus, 63 Proc.; nach Houtton-Labillardière mit Ueberschuss von Wasser gelöschter nachher bei 100° getrockneter Kalk 113 Proc. Chlor nach Ure nicht ganz soviel, nämlich 86 bis 100 Proc. (die Aufnahme von 1 Atom Chlor würde 127 Proc. vom Gewichte des trocknen Kalks ausmachen). Nach Sh. Muspratt bindet trocknes Kalkhydrat so viel Chlor, dass das Product 36 Proc., also etwas über $\frac{1}{4}$ Atom, enthält. Aehnliches giebt Bobierre an. Nach Th. Graham ist in der Kälte über Schwefelsäure getrocknetes Kalkhydrat für die Aufnahme von Chlor am geschicktesten, während bei 100° C. getrocknetes Hydrat — wie auch Bolley später bestätigt — in einem Strom von trockenem Chlorgas weder davon etwas absorbiert, noch eine Gewichtsveränderung erleidet. Wie es sich mit diesen ziemlich widersprechenden Angaben auch verhalten mag, so erscheint der Wassergehalt des gelöschten Kalkes von entscheidendem Einfluss. In der Erfahrung im Grossen hat dies seine volle Bestätigung. Die Behauptung mancher Fabrikanten, dass die Einwirkung des Sonnen- oder Tageslichtes auf den gelöschten Kalk der Güte des daraus bereiteten Chlorkalks schade, bedarf der Bestätigung.

Was die Behandlung mit Chlor anbelangt, so ist zunächst zu beachten, dass die Güte, d. h. Bleichkraft, des Productes mit der des Chlors lange Zeit zunimmt, aber wenn sie einen gewissen Punkt erreicht hat, trotz der fortdauernden Verschluckung von Chlor wieder anfängt abzunehmen. Es ist also von Wichtigkeit, in der Ausübung den richtigen Zeitpunkt festzuhalten. Bei der Aufnahme des Chlors wird durch die chemische Thätigkeit und durch den Uebergang desselben aus dem gasförmigen Zustande in den festen Wärme frei. Lässt man einen starken Chlorstrom in eine Flasche mit Kalkhydrat rasch eintreten, so kann die Temperatur auf 80° bis 90° C. und darüber steigen. Diese und schon weit geringere Steigerungen der Temperatur leiten aber Zersetzungen des Productes ein und schaden seiner Güte, denn es wird nicht weniger Chlor aufgenommen als bei gewöhnlicher Temperatur, aber ohne Zunahme der Bleichkraft. Bei den Beobachtungen, die Bobierre über diesen Punkt anstellte, wurde gelöschter Kalk in einem Kasten unter denselben Umständen wie in den Chlorkammern im Grossen mit abgekühltem Chlorgas behandelt, aber acht Thermometer so eingesenkt, dass diese in acht verschiedene Tiefen der Kalklage tauchten. Mit den so beobachteten Temperaturen verglich er die chlorimetrische Stärke des Productes in verschiedenen Schichten, denen er bei den verschiedenen Versuchen wechselnde Dicken (60 Millimeter, 70 Millim. und 100 Millim.) gab. Er erhielt so bei je fünf Versuchen

Löschen
des Kalks.

Temperatur,
Einfluss der.

Temperatur;
Einfluss der.

	Temperatur.	Chlorimetrische Grade.
Obersten Schichte .	24 ⁰ bis 55 ⁰ C.	104 ⁰ bis 120 ⁰ ; im Mittel 112,4 ⁰
Zweiten " . .	24 ⁰ bis 50,2 ⁰	105 ⁰ bis 124 ⁰ ; " " 119 ⁰
Dritten " . .	24,5 ⁰ bis 55,2 ⁰	114 ⁰ bis 120 ⁰ ; " " 116,8 ⁰
Vierten " . .	24 ⁰ bis 52,0 ⁰	116 ⁰
Fünften " . .	40 ⁰ bis 53,2 ⁰	45 ⁰ bis 125 ⁰ ; " " 119,0 ⁰
Sechsten " . .	53,2 ⁰	0 ⁰ bis 118 ⁰ ; " " 38 ⁰
Siebenten " . .	39 ⁰ bis 50 ⁰	0 ⁰ bis 126 ⁰ ; " " 30,7 ⁰
Achten " . .	37,5 ⁰ bis 41 ⁰	0 ⁰

Die Stärke des Chlorkalks ergab sich stets in der obersten Schicht geringer als in den nächst tieferen, doch liegt diese Erscheinung nicht in einer stärkeren Erhitzung dieser Schichten. Die höchste Temperatur (in der dritten Schicht mit 52,2⁰ C.) entsprach einem noch sehr guten Product von 116⁰ Chlorimeter. Im Allgemeinen sind also Temperaturen zwischen 20⁰ und 50⁰ noch zulässig, und die von Berzelius gezogene Grenze von 18⁰ zu eng. Doch wird man stets gut thun, die Zerstreuung der Wärme möglichst zu befördern. In einigen Versuchen war trocknes (ohne freies Wasser?) Kalkhydrat, in anderen solches mit überschüssigem Wasser angewendet, ohne dass ein erheblicher Unterschied sich zeigte, der jedoch eher zu Gunsten des trocknen Hydrats sich herausstellte.

Menge des
Chlors.

Ganz ähnlich wie zu hohe Temperatur wirkt ein Ueberschuss von Chlor oder, was dasselbe sagen will, eine zu lange Behandlung mit Chlor über den richtigen Grad der Sättigung hinaus. Bei übertriebener Sättigung leidet die Bleichkraft, namentlich aber die Haltbarkeit; nur wenn ein Theil des Aetzkalks ungesättigt bleibt, erhält man haltbaren Bleichkalk, wenigstens unter den Bedingungen der Praxis.

Licht; Ein-
fluss des.

Auch der Einfluss des Lichtes auf den fertigen Chlorkalk, sowie die Verpackung in Fässer von feuchtem, schlecht getrocknetem Holz, gefährden entschieden seine Haltbarkeit.

Regeln der
Praxis.

Was die Praxis anlangt, so steht erfahrungsmässig fest, dass man ein gutes Fabrikat nur bei sorgfältiger Auswahl des Kalks erzielen kann. Am liebsten nimmt man Kreide, auch Kalktuffe und manche sogenannte bituminöse Kalksteine sind brauchbar. Von sehr festen und harten Kalksteinen will man gefunden haben, dass sie weniger kräftigen und weniger haltbaren Chlorkalk liefern. Die Erfahrung hat ferner darauf hingewiesen, dass der Kalk, um ein gutes Product zu liefern, 6 bis 8 Proc. Wasser mehr enthalten muss, als er zu Hydrat zu binden vermag, mit anderen Worten, der gelöschte Kalk soll dem Chlor mit einem Gesamtgehalt von 29 bis 30 Proc. Wasser geboten werden. Dieses sowie eine gleichmäs-

sige Beschaffenheit des Materials erreicht man durch passendes Verfahren beim Löschen, worauf sehr viel ankommt. Man liest aus dem Kalk die etwaigen ungaren oder überbrannten Stücke aus, füllt eine Schaufel, Fig. 149, damit und taucht ihn in einen Wasserbehälter unter, bis er

Lösch-
verfahren.

Fig. 149.



sich lobhaft erhitzt und Dampfblasen aufwirft, worauf man ihn auf einen reinen Fussboden zur Seite ablegt. So verfährt man mit dem ganzen Vorrath, immer eine Schaufel voll nach der andern eintauchend. Die aufgenommene

Menge Wasser entspricht eben dem obigen Verhältniss und ist gerade so gross, dass der Kalk damit vollends zu einem trocken anzufühlenden, aber feinen und gut aufgeschlossenen Pulver zerfällt. Man lässt es zwei Finger hoch ausgebreitet einige Stunden abkühlen und giebt es durch eine feine Siebtrommel. Das feine staubförmige sammelt sich in dem Kasten, worin die Trommel aufgehängt ist, die unaufgeschlossenen Kalkbröckchen (Pillen) rollen an dem geneigten Siebe herab und fallen zur Seite. Diese zerkleinert man für sich in einem Rollfasse mit einem Dutzend 6 bis 8 Pfund schwerer Kanonenkugeln und mengt sie dem abgeseihten Pulver bei (Varrentrapp).

Wie immer wo man mit gasförmigen Körpern zu thun hat, sind zur Einwirkung des Chlors auf den Kalk grössere Räume nöthig, zumal die Nothwendigkeit vorliegt, den Kalk in dünnen Schichten auszubreiten, um ein gleichmässiges Product zu erzielen und Erhitzung zu vermeiden. Man giebt diesen Räumen die Form von Kammern, 6 Meter lang, halb so breit und gegen 2 Meter hoch. Als Material dient in England und Frankreich fast überall gewalztes Blei, ebenso behandelt und verlöthet, wie die Schwefelsäurekammern (S. 317); sie gewähren den Vortheil der Reinlichkeit und besserer Kühlung bei der Einwirkung des Chlors. Allerdings wird das Blei mehr angegriffen als die sonst üblichen Materialien. In Deutschland bedient man sich zum Theil mit Asphaltfirniss überstrichener Eisenplatten, meist jedoch entweder des Holzes oder Sandsteins, beide in Theer gekocht. Auch aus gebranntem Stein errichtete Kammern sind nicht selten; sie dürfen natürlich nicht mit Kalkmörtel gemauert sein, die Steine werden vielmehr mit einem Gemenge von Theer und Pech verbunden, die gewölbte Decke und Wände im Innern mit Theer überstrichen. Auch bei Kammern aus Sandstein werden die 10 Centimeter starken Platten mit diesem Mittel verbunden, die Decke aber gewöhnlich aus getheerten eichenen Bohlen hergestellt.

Die Kam-
mern.

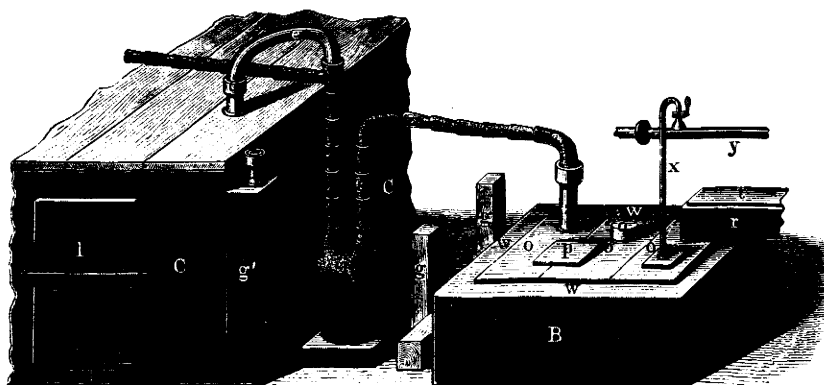
In früheren Zeiten pflegte man die Kalkbeschickung in Töpfen auf den Boden zu stellen, später auf Horden in mehrere Lagen übereinander auszubreiten, auch wohl auf dem Boden allein. Ebenso hat man sonst für nöthig gefunden, den Kalk während des Einleitens von Chlor mit Holzkrücken umzurühren, deren langer Stiel durch eine Art mit Kalk-

Die
Kammern.

stücken gefüllte Stopfbüchsen ging. Heutzutage hat man überall die Rührapparate beseitigt und begnügt sich, den Kalk entweder nur auf den Boden oder zugleich auf Tafeln mit Fuss aus Sandstein oder Holz, von etwa 1 Meter Breite, in Schichten von 6 oder 8 Centimeter Dicke auszubreiten. Man rechnet auf 1 Ctr. gelöschten Kalk wenigstens 3 bis 4 Quadratmeter Flächenraum.

Das Eintragen geschieht durch eine Thür *l*, Fig. 150; man schliesst sie

Fig. 150.



mittelt eines übergreifenden Deckels, den man mit einem vorgeschobenen Bolzen durch Keile aufpresst, nachdem man auf den Rand ringsum einen Wulst von Kitt (Pfeifenthon mit Leinöl) aufgetragen. Derselbe Zugang dient auch zum Austragen des fertigen Bleichkalks. Dabei ist es jedoch unerlässlich, die Kammer zum Schutz der Arbeiter, die sich ins Innere begeben müssen, nach Belieben rasch und vollständig lüften und von Chlorgas befreien zu können. Wie man aus der Abbildung ersieht, wo *B* der zweite Chlorentwickler (vergl. S. 485 ff), geht das Chlor durch das Rohr *z*, und die Thonröhre *a* in die Vorlage *b*, (zur Aufnahme etwa verdichteten Wasserdampfes) dann von da durch einen zweiten Röhrenstrang *c* nach der Chlorkammer. An der Ecke der Chlorkammer ist ein Kanal *g'* angebracht, der unterirdisch mit dem Fabrikschornstein in Verbindung steht. Er trägt oben ein Mundstück *f* für hydraulischen Verschluss*),

Fig. 151.



*) Der hydraulische Verschluss ist von der bekannten Art wie Fig. 151 im vergrößerten Massstabe zeigt; in die mit Wasser gefüllte Rinne passen sowohl die Enden des Verbindungsstückes *e*, als auch die zum Verschluss dienenden Deckel.

gerade so wie das Mundstück *d*, zum Eintritt des Chlors in die Kammer; beide Mundstücke *d* und *f* stehen nun in gleichem Abstand von der Röhre *c*, so dass das Verbindungsstück *e* ebenso gut von *c* nach *d*, als von *c* nach *f* passt. In der ersten Lage verbindet es die Vorlage *b* und den Chlorentwickler mit der Kammer, in der zweiten Lage die Kammer mit dem Fabrikschornstein, welcher das Chlor rasch einsaugt, sobald man der Luft durch eine Oeffnung am entgegengesetzten Ende der Kammer Zutritt gestattet. Der Dampf zum Heizen kommt von dem Dampfrohr *y* durch *x'* und tritt in *u* ein. Im Uebrigen bezeichnen die Buchstaben dasselbe, wie in Fig. 147.

Wenn der Apparat in Gang gesetzt wird und die Chlorentwicklung beginnt, ist das Luftloch am hinteren Ende der Kammer geöffnet, als Ausweg der von dem Chlor ausgetriebenen Luft. Sobald die Kammer mit Chlorgas gefüllt ist, schliesst man die Oeffnung. — Gegen Ende wird die Aufsaugung des Chlors durch den Kalk immer schwächer und es giebt zuletzt einen Punkt, wo die Kammer zwar Ueberschuss von Chlor enthält, aber dasselbe nur noch sehr langsam aufgenommen wird, obwohl noch freier kaustischer Kalk vorhanden ist. In diesem Zeitpunkt ist der Bleichkalk als fertig zu betrachten. (Gang der Arbeit.)

Nach Beendigung der Absorption des Chlors durch den gelöschten Kalk und sobald der Rest des Gases aus der Kammer durch den Schornstein abgesaugt ist, öffnet man die Thür, mengt den fertigen Chlorkalk durch Umschaukeln und verpackt ihn sofort gleich bei der Kammer bei möglichster Abhaltung des Lichtes, namentlich des Sonnenlichtes, in Fässer aus scharfgetrocknetem Holze; die Böden vergiesst man nach dem Zuschlagen mit dick angemachtem Gyps.

Der Chlorkalk der Fabriken pflegt von sehr verschiedener Stärke in den Handel zu kommen; sein Gehalt an bleichendem Chlor wechselt von 35 Proc. bis herab auf 20 Proc. und weniger.

Die Beschickung für die abgebildeten Apparate ist 20 Ctr. Braunstein (entsprechend 66 Proc. Hyperoxyd) und 40 Ctr. Salzsäure (von 21° B.), für beide Chlorentwickler zusammen. Zu Chlorkalk von 31 bis 36 Proc. giebt man in die Kammer 8 Ctr. gelöschten Kalk; zu Chlorkalk von 28 bis 29 Proc. aber 9½ Centner Kalk. Im ersten Falle erfolgen 11½ bis 12 Ctr., im zweiten Fall 13½ bis 14 Ctr. Chlorkalk. Zum Fertigmachen dieser Beschickung sind etwa 30 Stunden erforderlich (Varrentrapp). Beschickung.

Ch. Wright schlägt den Verlust an Chlor in der Chlorkalkfabrikation durch Undichtheit der Apparate, unvollkommene Absorption sowie Zersetzung des Chlorkalks, auf 23 bis 27 Proc. an. Fabrikationsverlust.

Der gelöschte Kalk behält sein Ansehen, rein weisse Farbe und feinste Zertheilung, als Chlorkalk unverändert bei, nimmt aber einen eignen Geruch nach unterchloriger Säure und ganz andere Eigenschaften an. An der Luft zieht er nur sehr allmähig Feuchtigkeit an, bis er endlich vollkommen zerfliesst. Chlorkalk, der rasch feucht wird oder Eigenschaften des Chlorkalks.

schon feucht und in zusammengeballten Klumpen aus den Fässern kommt, ist ein schlechtes oder verdorbenes Fabrikat.

Mit wenig Wasser angemacht erhitzt er sich, ballt sich teigartig zusammen. Mit viel Wasser, etwa dem 20fachen Gewicht, angerührt löst sich der grösste Theil auf, während ein weisser schlammiger Rückstand bleibt. Die Auflösung, nicht der unlösliche Theil, wirkt bleichend und oxydirend; sie reagirt schwach alkalisch.

Die Luft wirkt zersetzend auf den Bleichkalk, so dass er streng genommen gar nicht unverändert zu erhalten ist. Es gilt als Beweis einer trefflichen Waare, wenn sie Jahr und Tag aufbewahrt, nur 6 bis 8° Gay-L. verliert. In offenen Gefässen mit der Luft in Berührung nimmt der Chlorkalk Kohlensäure auf und entwickelt langsam Chlor, in sehr feuchter Luft unterchlorige Säure. Einfluss des Lichtes und gesteigerte Temperatur bewirken ebenfalls Umsetzungen unter Verlust von Bleichkraft. Man hat mehrfach beobachtet, dass in Folge freiwilliger Zersetzung die Gefässe zersprengt werden, worin Chlorkalk aufbewahrt ist. So z.B. Glasflaschen (A. W. Hofmann), wo der Einfluss des Lichtes im Spiel sein mag, aber auch fest verschlossene Fässer, wo dieses nicht zu kann, hat man gesprengt und auseinandergetrieben gefunden. Dies war unter Anderm in einem Falle eingetreten, wo der Chlorkalk fest in das Fass eingestampft war (Kuhnheim). Das Einstampfen, wie dies Barreswil als Vorbeugungsmittel gegen Explosionen empfohlen, gewährt also doch keine Sicherheit.

Durch Einleiten von Chlor in Kalkmilch erhält man unmittelbar eine bleichende Lösung, die jedoch von dem wässerigen Auszug des gewöhnlichen Bleichkalks verschieden ist. Dieser „wässerige Chlorkalk“, wie man ihn auch zu nennen pflegt, hat in der Praxis wenig Bedeutung, theils weil das Einleiten von Chlor in eine Flüssigkeit wegen des zu überwindenden Drucks den dichten Schluss der Apparate erschwert und insofern unbequem für Fabrikbetriebe ist, theils weil der trockne Chlorkalk sich viel besser für Handel und Transport eignet. Pattinson hat einen Apparat angegeben, worin die zuerst genannte Schwierigkeit des Gasdrucks umgangen ist.

In einem auf einer Eisenplatte *C* über dem Feuerheerd *D* aufgestellten bleiernen Trog *B*, Fig. 152, befindet sich ein Chlorcalciumbad zur Erhitzung der Chlorentwickler *A* aus Steinzeug, welche auf dem Untersatz *F* ruhen, so dass die Wärme des Bades nicht bloß auf die Seitenwände, sondern auch auf den Boden wirken kann. Der durchlöchernte Einsatz von Steinzeug *J* dient zur Aufnahme des Braunsteins, die Röhre *K* im Deckel *H* zum Eingiessen der Salzsäure. Das entwickelte Chlor geht durch das Rohr *L* in die Flasche *M* mit Wasser, zur Beurtheilung des Gangs, von da durch ein zweites Rohr *N* in das mit Braunsteinstücken gefüllte Bleigefäß *O*. Nachdem sich hier die noch mitgeführte Salzsäure ebenfalls in Chlor zersetzt hat, geht das gereinigte Chlorgas durch *P* in das Gefäß mit Kalkmilch. Dies Gefäß *R* ist ein liegendes Fass von

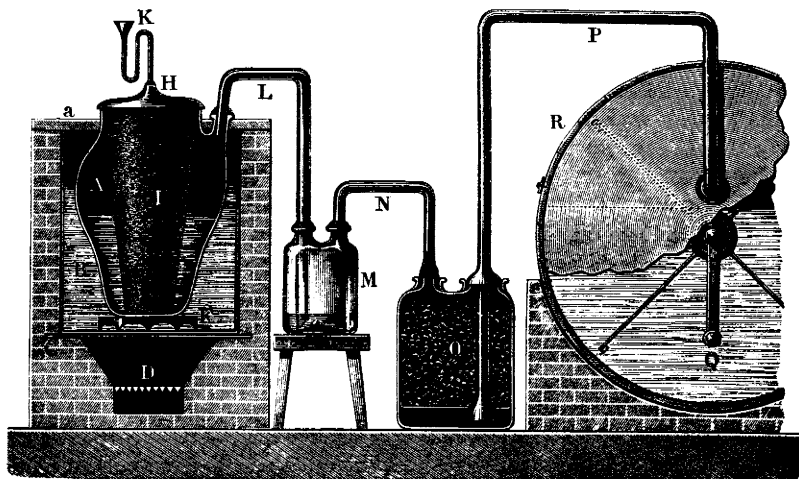
Verhalten
an Luft

und Licht.

Flüssiger
Chlorkalk.

Holz mit Bleifutter mit der Flügelwelle Q, ebenfalls von Holz, worauf Pattinson's durchlöchernte Tafeln von Guttapercha ausgespannt sind. Die Zapfen der

Fig. 152.



Welle sind von Pockholz, die Lager aus gehärtetem Kautschuk. Das Chlor tritt über dem Spiegel der Flüssigkeit ein, wird durch den Rührer fortwährend in die Kalkmilch eingetrieben und so rasch absorbiert. Dabei ist, wie bei dem pulverigen Chlorkalk, Temperaturerhöhung zu vermeiden und das Einleiten von Chlor zu unterbrechen, noch ehe aller Kalk in Auflösung gegangen. Das aus dem Fass, namentlich bei dem Schluss der Operation, entweichende Gas geht durch ein Gefäß mit Wasser, welches den Rest des Chlors absorbiert, ins Freie.

Der Apparat ist kostspielig, sehr zusammengesetzt und wegen der Steinzeuggefäße nicht sicher gegen Bruch.

Wenn bei der Darstellung bleierne Gasröhren angewendet werden und diese in die Flüssigkeit eintauchen, so werden sie unter Verlust an Chlor und unter Sauerstoffentwicklung angegriffen (Kuhnheim).

Die Methode von Mène, gelöschten Kalk so lange mit Wasser zu übergießen, welches vorher mit Chlor gesättigt ist, bis sich derselbe fast ganz aufgelöst hat, ist für die Arbeit im Grossen nicht geeignet. Nach Mène.

Theorie der Chlorkalkbildung.

Der Chlorkalk enthält das Chlor als zweierlei Kalkverbindungen, (A und B der folgenden Seite) ferner mehr oder weniger freien Aetzkalk nebst gebundenem und hygroskopischem Wasser. Fresenius fand in einer Probe fabrikmässig erzeugten frischen Chlorkalks:

Constitution;
des
Chlorkalks.

Constitution
des Chlor-
kalks.Chlor
in A
13,23Chlor
in B
16,32Calcium
33,12Sauerstoff, gebundenes und
Hydratwasser
37,33

= 100.

Die Art, wie diese Bestandtheile nebeneinander vorhanden oder miteinander verbunden sind, ist seit lange Gegenstand fortgesetzter wissenschaftlicher Verhandlungen, die noch immer nicht zu einem endgültigen Schluss gediehen sind. Mit der Entdeckung der unterchlorigen Säure (ClO) durch Balard 1834, sowie der Thatsache, dass durch Einleiten von Chlor in verdünnte Lösungen von ätzenden Alkalien auf der einen Seite Chlorüre der Alkalimetalle, auf der anderen Seite unterchlorigsaure Salze entstehen (z. B. $2\text{NaO} + 2\text{Cl} = \text{NaCl} + \text{NaO ClO}$), war in soweit ein Schlüssel zur Erklärung der Constitution des Chlorkalks gegeben. Der Analogie nach müsste sich bei der Behandlung von gelöschtem Kalk mit Chlor Chlorcalcium und unterchlorigsaurer Kalk bilden. Dass dem wirklich so ist, beweist der Geruch nach unterchloriger Säure und die Zersetzung des Chlorkalks durch Säuren. Setzt man zu einer Lösung von Chlorkalk langsam verdünnte Schwefel- oder Salpetersäure unter Vermeidung eines Ueberschusses, so wird unterchlorige Säure frei und lässt sich abdestilliren; bei Ueberschuss der zugesetzten Säure entwickelt sich jedoch Chlor, weil alsdann auch das Chlorcalcium zersetzt und Chlorwasserstoffsäure frei wird, die sich mit der unterchlorigen Säure umsetzt ($\text{ClO}, \text{HO} + \text{ClH} = 2\text{HO} + 2\text{Cl}$).

Sonach verhält sich der Chlorkalk wie ein Product, welches unterchlorigsauren Kalk und Chlorcalcium enthält. Beim Einleiten von Chlor in Kalkmilch wird in der That aller Kalk in diese beiden Verbindungen umgewandelt; bei der Einwirkung auf staubförmigen gelöschten Kalk, wie beim Fabrikbetrieb ist es nicht möglich, allen Kalk umzusetzen, er nimmt nur etwa halb so viel Chlor auf als Kalkmilch, es bleibt unter allen Umständen ein gewisser Antheil freier Kalk, selbst wenn der Chlorkalk auf 123° (Chlorimet.) gebracht wird. Man kann ihm den Gehalt an Wasser und an Aetzkalk nicht entziehen und verweigert derselbe jede Aufnahme von Chlor (Kolb)*). Obige Analyse von Fresenius z. B. entspricht folgenden Mengen der in Rede stehenden Verbindungen:

Unterchlorigsaurer Kalk	Chlorcalcium	Aetzkalk	Gebundenes und freies Wasser	
26,72	25,51	23,05	24,72	= 100,

also wie bei den meisten Chlorkalken des Handels auf je 1 Atom unterchlorigsauren Kalk und Chlorcalcium ziemlich 2 Atom Aetzkalk.

Bei der Frage, wie diese Verbindungen den Chlorkalk constituiren, kommt vor Allen das Verhalten desselben nach seinen verschiedenen Seiten

*) Andere Beobachter stehen damit im Widerspruch.

in Betracht. Wie schon oben erwähnt, löst sich der pulverförmige Bleichkalk nie vollständig in Wasser, er hinterlässt vielmehr stets Kalkhydrat als Rückstand. Chlorkalk an sich zerfließt nicht an der Luft (oder doch nur in Folge von Zersetzung). Weingeist entzieht ihm kein Chlorcalcium (Odling). Zieht man den Chlorkalk wiederholt mit unzureichenden Mengen Wasser aus, so erhält man Lösungen von sehr ungleichem Gehalt an unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium (Dingler, Fresenius). In acht aufeinander folgenden Auszügen der Art fand Fresenius in zwei Versuchsreihen in 100 Theilen:

Constitution
des Chlorkalks.

	Unterchlorigsauren Kalk.		Chlorcalcium.	
	I.	II.	I.	II.
der ersten Lösung . .	4,537	4,673	15,944	17,197
der zweiten " . .	5,225	5,185	7,645	7,815
der dritten " . .	3,697	4,689	2,606	3,486
der vierten " . .	1,600	2,753	0,990	1,834
der fünften " . .	0,467	1,424	0,297	0,960
der sechsten " . .	0,160	0,550	0,120	0,349
der siebenten " . .	0,060	0,206	0,049	0,131
der achten " . .	0,013	0,060	—	0,037
der neunten " . .	0,006	0,018	0,007	0,020
der zehnten " . .	0,004	—	0,004	—
des Rückstandes . . .	0,139	0,150	0,032	0,027

Es geht demnach das Chlorcalcium in viel rascherem Schritt an das Wasser über, als das unterchlorigsaure Salz, ja es ist eigentlich schon im ersten Wasser vollständig gelöst und ging nur als dem Rückstand noch anhängende Lösung in das zweite Wasser über, während der unterchlorigsaure Kalk erst bei der dritten Auswaschung sich völlig auflöste*). — Wird der Chlorkalk einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, so wird viel Hydratwasser ausgetrieben (Bobierre); auch wenn man fertigen Chlorkalk dauernd einem Strom von Chlorgas ausgesetzt**) (Bobierre).

*) Dass das zweite Wasser mehr unterchlorigsauren Kalk enthält als das erste erklärt sich aus dem Einfluss des Chlorcalciums auf die Löslichkeit des unterchlorigsauren Kalks.

**) Darnach würde, Kolb's Behauptung entgegen, das Kalkhydrat im Bleichkalk doch noch Chlor aufnehmen.

Constitution
des Chlor-
kalks;
nach Gay-
Lussac,

Die Annahme von Balard und Gay-Lussac, wonach der Chlorkalk eine Verbindung der Formel $= \text{Ca O}, \text{Cl O} + \text{Cl Ca}$ ist, erklärt zwar, warum der Bleichkalk nicht zerfließt, wie doch ein Gemenge beider Bestandtheile thun würde, aber sie erklärt nicht den stets vorhandenen Gehalt an Aetzkalk, auch nicht das Verhalten bei allmählichem Ausziehen mit Wasser. Nach diesem Verhalten ist er entweder ein Gemenge, alsdann müsste er aber zerfließlich sein, oder eine feste Verbindung, welche sich mit Wasser in die betreffenden Verbindungen zersetzt. In diesem Sinn nahm Fresenius an, dass der Chlorkalk ein Gemenge sei von Ca O Cl O und basischem Chlorcalcium ($\text{Ca Cl}, 2 \text{Ca O}, 4 \text{H O}$)*, welches letztere im Wasser in Kalkhydrat und Chlorcalcium zerfalle. Mit dieser Annahme wäre der Gehalt an Aetzkalk, der Mangel der Zerfließlichkeit und das Verhalten gegen Wasser und der Umstand erklärt, dass pulveriger Kalk nur halb so viel Chlor aufnimmt, als Kalkmilch. Vorausgesetzt ist aber, dass basisches Chlorcalcium nicht von Chlor zersetzt wird. Bolley zeigte jedoch, dass dies nicht der Fall ist, das basische Chlorcalcium vielmehr unter Feuchtwerden bis zu 12 Proc. Chlor aufnimmt.

nach Fre-
senius,

nach
Million.

Nach Million ist der Chlorkalk als Calciumüberoxyd, $\text{Ca} \begin{Bmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{Bmatrix}$, zu betrach-

ten, worin die Hälfte des Sauerstoffs durch Chlor vertreten ist, $\text{Ca} \begin{Bmatrix} \text{O} \\ \text{Cl} \end{Bmatrix}$.

Odling, von der neueren Ansicht der Bivalenz des Sauerstoffs ausgehend, hält den Chlorkalk für eine Verbindung, worin der Sauerstoff des Kalks durch zwei univalente Atome, nämlich durch Chlor und das Radical Cl O , vertreten ist. Andere haben den Chlorkalk für die Verbindung von Wasserstoffhyperoxyd mit Chlorcalcium, noch andere für eine Ozonverbindung mit Chlorcalcium erklärt. Wie man sieht, lassen alle diese Annahmen über das Verhalten des Chlorkalks in einem oder dem anderen Punkte unbefriedigt.

Flüssiger
Chlorkalk.

Während im trocknen gelöschten Kalk immer ein Theil des Kalkes, etwa ein Drittel, der Einwirkung des Chlors widersteht, so zersetzt sich in der Kalkmilch alles Kalkhydrat vollständig damit zu unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium ($2 \text{Ca O}, \text{H O} + 2 \text{Cl} = \text{Ca Cl} + \text{Cl O Ca O} + 2 \text{H O}$).

Verhalten
des Chlor-
kalks.

Wie die Bleichsalze überhaupt, so ist auch der Chlorkalk wenig beständig. Nach Gay-Lussac werden die unterchlorigsauren Salze durch Chlor zu Chlormetall und unterchloriger Säure, aber die Salze der letzteren setzen sich dabei leicht zu chlorsauren Salzen um. Das erstere bestätigt Kolb für den flüssigen Chlorkalk, indem nach ihm $\text{Ca O}, \text{Cl O} + \text{Ca Cl} + 2 \text{Cl}$ in $2 \text{Ca Cl} + 2 \text{Cl O}$ übergeht und die unterchlorige Säure in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Insofern aber Kolb findet, dass das Chlor auf pulverigen Chlorkalk keine Einwirkung habe, so steht er im Widerspruch mit der Erfahrung der Fabrikanten, nach welcher ein

*) Diese für sich bekannte und dargestellte Verbindung ist nach Rose $= \text{Cl Ca}, 3 \text{Ca O}, 16 \text{H O}$.

Ueberschuss von Chlor die Bleichkraft des Products unter Wärmeentwick- Verhalten;
lung vermindert. Vielleicht liegt die Erklärung dieses Widerspruchs in
dem überschüssigen Wasser des gelöschten Kalks bei der Fabrikation. —
Auch bei Erhitzung des Bleichkalks erfolgt Zersetzung: nach Scheurer- in der
Kestner's oben mitgetheilten Versuchen bei 55° C. noch nicht merklich, Wärme,
in der Glühhitze aber so vollständig, dass Chlorkalk ein gutes Mittel
zur Sauerstoffentwicklung abgiebt; 1 Kilogramm giebt gegen 50 Liter
(Deville und Debray). Bei den dazwischen liegenden Temperaturen
findet die Zersetzung statt unter Teigigwerden durch Austreten von
Hydratwasser (Kolb, Bobierre), unter Abnahme der Bleichkraft, unter
Umständen auch Entwicklung von Sauerstoff (selbst etwas Chlorgas).
Nach Morin verhält sich der pulverige und der flüssige Bleichkalk im
Wesentlichen in höheren Temperaturen gleich; bei geringerer Erhitzung
entsteht nur ein Gemenge von Chlorcalcium und chlorsaurem Kalk, bei
höherer Temperatur entwickelt sich dann Sauerstoff ($9 \text{ CaO}, \text{ClO} + 9 \text{ ClCa}$
 $= 17 \text{ ClCa} + \text{CaO}, \text{ClO}_5 + 12 \text{ O}$); die Menge des Sauerstoffs ist die-
selbe, ob der Chlorkalk durch vorgängige gelindere Erwärmung schon
einen Theil seiner Bleichkraft verloren, oder nicht. Nach Morin erfolgt
die Zersetzung des flüssigen Chlorkalks mit Sauerstoffentwicklung schon
beim Kochen; nach Kolb ist dieser Chlorkalk viel beständiger als der
pulverige und kann oft stundenlang ohne Zersetzung gekocht werden;
bei der Zersetzung des pulverigen zerfallen nach ihm $3 \text{ CaO}, \text{ClO} + 3 \text{ ClCa}$
in $5 \text{ ClCa} + \text{CaO}, \text{ClO}_5$. — Nach Schlieper (Fresenius) hängt es we-
sentlich von der Concentration der Chlorkalklösung ab, ob Sauerstoff
entwickelt wird oder nicht; verdünntere Lösungen geben selbst beim
Kochen keinen Sauerstoff, indem $3 \text{ CaO}, \text{ClO}$ einfach in 2 ClCa und
 CaO ClO_5 zerfallen; in concentrirtere Lösungen zerfällt der unterchlorig-
saure Kalk dagegen in Chlorcalcium und Sauerstoff. — Sonnenlicht im Licht.
wirkt auf pulverigen Chlorkalk nur langsam (Kolb); er zersetzt sich
allmählich unter steter Aenderung seines Werthes (Bobierre). Lö-
sungen von Chlorkalk entwickeln im Licht Sauerstoff, mit Aenderung
ihres Geruches und Gehaltes (Riche); es bleibt zuletzt nur Chlorcalcium
in Lösung (Gmelin). Sie entbinden, wie die Lösung der Bleichsalze
überhaupt, um so mehr Sauerstoff, je basischer sie sind (Riche). Die
unter dem Einfluss des Sonnenlichtes eintretende Abnahme der Grädig-
keit wird von den verschiedenen Probeflüssigkeiten verschieden angezeigt;
es entsteht eine Sauerstoffverbindung des Chlors, die noch auf Indiglösung
und unterschwefligsaures Natron, nicht mehr auf arsenige Säure oxydi-
rend wirkt, so dass derartige Lösungen, die auf letztere Säure nicht mehr
reagiren, noch merkliche Grädigkeit mittelst der beiden anderen Rea-
gentien anzeigen (Fordos und Gelis, Bobierre). Als dieser letztere
100 C.C. einer Lösung von Chlorkalk des Handels (10 C.C. Normallösung
von arseniger Säure entsprachen 1,7 C. C. davon) dem Sonnenschein
aussetzte, hatte sie nach 21 Tagen alle Bleichkraft verloren und 94,5 C. C.
Sauerstoff entbunden. Es entsteht chlorigsaure Kalk CaO ClO_3 (Kolb,

Verhalten
an der Luft.

Riche) bei der Einwirkung des Sonnenlichts auf Bleichkalk, worauf schon die früheren Beobachtungen von Gay-Lussac hinweisen. — Die allmähliche Zersetzung des Chlorkalks an der Luft ist durch den Gehalt derselben an Feuchtigkeit und namentlich an Kohlensäure bedingt. Eine Probe pulverigen Chlorkalks von 100°, vier Tage an der Luft gelassen, wurde feucht und zeigte nur noch 90° (Bobierre). Die Veränderungen scheinen nicht so einfacher Natur zu sein, als man gewöhnlich annimmt. Die beim Lagern und Aufbewahren des Chlorkalks in geschlossenen Gefässen mit der Zeit unter Verlust an Wirksamkeit eintretenden Zersetzungen sind in einzelnen Fällen mit Gasentwicklung begleitet, die sich in geschlossenen Gefässen bis zur Explosion steigert. Es entwickelt sich Sauerstoff (und Chlor?). Je mehr man bei der Darstellung von Bleichsalzen (also auch von Chlorkalk) die Base mit Chlor sättigt, um so weniger haltbar ist das Product (Gay-Lussac). Eine Hauptursache liegt in der Eigenschaft des Bleichkalks Sauerstoff zu entwickeln, um so mehr je hochhaltiger er ist, nicht blos im Licht, sondern auch im Dunkeln ziemlich gleichmässig und ohne merkliche Temperaturzunahme. Chlor oder Salzsäure treten dabei nicht auf (Dullo). Wenn man bedenkt, dass ein Gemenge von Holzkohlen mit Chlorkalk in geschlossenen Gefässen sich erhitzt und der Inhalt umhergeschleudert wird (Thümmel), sowie dass Schwefel ähnlich wirkt (Glaubry), so wird es wahrscheinlich, dass zufällig in den Chlorkalk hineingekommene organische Substanz bei den Explosionen mitwirkt. Wenn bei freiwilliger Zersetzung Wärme frei wird, so ist damit ein Moment gegeben, durch welches jene von Molekül zu Molekül fortgepflanzt wird.

Explosionen.

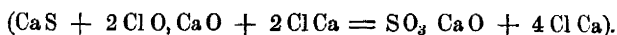
Bleichende
Wirkung.

Die bleichende Kraft des Chlorkalkes ist je nach den Umständen auf verschiedene Ursachen zurückzuführen. Sie ist entweder eine mittelbare und beruht alsdann nur auf der bleichenden Kraft gewisser Zersetzungsproducte, bald der unterchlorigen Säure, bald des Chlors; oder sie ist eine unmittelbare, von dem Chlorkalk selbst ausgehende. — Die mittelbare Wirkung des Bleichkalks ist die am gewöhnlichsten zur Anwendung kommende und stützt sich auf den Einfluss der Säuren. Bei flüssigem Chlorkalk ist dieser Einfluss zunächst auf Verdrängung der unterchlorigen Säure aus der Verbindung beschränkt, so lange die zuge setzte Säure die zur Verdrängung eben erforderliche Menge nicht überschreitet. Auch schwächere Säuren, wie die Kohlensäure, reichen dazu hin ($\text{CaO}, \text{ClO} + \text{ClCa} + \text{CO}_2 = \text{CO}_2, \text{CaO} + \text{ClO} + \text{ClCa}$)*). Ist

*) Nach der früher allgemeinen noch jetzt öfter auftretenden Annahme entwickelt auch die Kohlensäure aus flüssigem Chlorkalk Chlor, etwa in der Art, dass zuerst wie oben unter Bildung von kohlensaurem Kalk unterchlorige Säure frei wird, die sich dann mit dem Chlorcalcium und einem zweiten Antheil Kohlensäure weiter umsetzt in kohlensauren Kalk und Chlor ($\text{ClO} + \text{ClCa} + \text{CO}_2 = \text{CaO}, \text{CO}_2 + 2\text{Cl}$). Diese Annahme widerspricht jedoch der Thatsache, dass unterchlorige Säure und Chlorcalcium nebeneinander bestehen können ohne Umsetzung. Da das Chlorcalcium bekanntlich aber auch von Kohlensäure nicht zer-

die zersetzende Säure von der Art, dass sie auch das Chlorcalcium zersetzt, wie die Schwefelsäure, so wird Chlorwasserstoff frei, welcher wie alle reducirenden Säuren sich mit der unterchlorigen Säure umsetzt und Chlor frei macht ($\text{ClO} + \text{ClH} = \text{HO} + 2\text{Cl}$). Bleichende Wirkung.

Auch bei völligem Abschluss der Luft oder gänzlichem Ausschluss der Mitwirkung von Säuren übt der Chlorkalk, auf Gespinnste und Gewebe z. B., noch eine bleichende Kraft aus, indem er die färbenden organischen Substanzen oxydirt und sich in Chlorcalcium verwandelt. Seine Wirkung ist dabei eine ganz unmittelbare, ganz so wie gegen leichtoxydirbare Metallverbindungen, z. B. Schwefelcalcium:



Benutzung der Rückstände der Chlorentwicklung.

Die Rückstände von der Entwicklung des Chlors mit Salzsäure in den Fabriken sind im Wesentlichen eine Lösung von Manganchlorür und Eisenchlorür mit Chlorüren der alkalischen Erden und Alkalien in wechselnden Verhältnissen, gewöhnlich auch mit kleinen Mengen von gelöster Kiesel- und Thonerde, von Kobalt und Nickel, mit viel freier Salzsäure, etwas freiem Chlor, endlich unlöslichen Theilen (Schwerspath, Silicate, Sand) der Bergart. An vielen Orten lässt man sie als unnütz weglaufen. An anderen Orten hat man sie zum Ausziehen des Kupfers auf nassem Wege, zur Desinfection von Abtritten etc., wie Eisenvitriol, zur Reinigung des Leuchtgases, zur Gewinnung von Ammoniaksalzen und Aehnlichem benutzt. Kuhlmann versetzt die Flüssigkeit mit Kohle und Schwerspath, verdampft zur Trockne und glüht. Die geglühte Masse enthält Chlorbarium neben Schwefelmangan ($\text{BaO}, \text{SO}_2 + \text{MnCl} + 4\text{C} = \text{BaCl} + \text{MnS} + 4\text{CO}$). Das erstere wird mit Wasser ausgezogen und weiter benutzt zu *blanc fix* z. B. Hierher gehört ferner die Anwendung der Chlorentwicklungsrückstände zur Wiedergewinnung des Schwefels aus der ausgelaugten rohen Soda, wovon S. 467 ff. verhandelt worden. Nach Kuhlmann.

Am besten wären die Rückstände zur Wiedergewinnung von Manganhypoxyd oder eines zur Chlorentwicklung tauglichen höhern Manganoxyds verwerthet, wenn es gelänge, dazu ein einfaches, handliches und billiges Verfahren aufzufinden, welches freilich mit dem sehr mässigen Preise des Braunsteins im Handel concurriren müsste. In der That hat

setzt wird, so kann auch unter diesen Umständen kein Chlor durch freiwerdende Salzsäure sich entwickeln. Völlig trockner Chlorkalk soll sich nach Kolb anders verhalten und mit trockner Kohlensäure allerdings Chlor entwickeln ($\text{ClO}, \text{CaO} + \text{ClCa} + 2\text{CO}_2 = 2\text{CO}_2, \text{CaO} + 2\text{Cl}$). Inwiefern hierbei die Zersetzung des Chlorcalciums möglich und in welcher Art sie stattfindet, ist nicht näher erklärt. An feuchter kohlensäurehaltiger Luft verhält sich trockner Chlorkalk wie flüssiger.

man sich mit dieser immer noch nicht genügend gelösten Aufgabe viel beschäftigt.

Nach
Dunlop.

Bis jetzt scheint den Anforderungen noch am besten das (im Mai 1855 patentirte) Verfahren von Dunlop zu entsprechen, welches in sehr grossem Massstabe in der Fabrik von Tennant in Glasgow eingeführt ist. Es gründet sich auf die von Forchhammer entdeckte Eigenschaft des kohlen sauren Mangan oxyduls, sich in der Hitze unter Abgabe der Kohlensäure höher zu oxydiren. Das Verfahren besteht demnach in zwei Manipulationen: Gewinnung des kohlen sauren Mangan oxyduls und Calciniren desselben.

Nachdem die in einem grossem unterirdischen Behälter gesammelten Rückstände sich hinlänglich von den ungelösten trübenden Theilen geklärt haben, setzt man kohlen sauren Kalk zu, wodurch zunächst die freie Säure gesättigt, in Folge davon aber auch Eisen oxyd, Thonerde und Kieselerde gefällt wird. Die von dem Niederschlag geklärte Flüssigkeit ist eine fast reine Lösung von Manganchlorür mit etwas Chlorcalcium. Man hebt sie durch ein Schöpfrad in einen grossen flachen Behälter und mischt sie darin aufs Neue mit gepulvertem, aber sehr reinem kohlen sauren Kalk, am besten Kreide. Die erhaltene dickmilchige Flüssigkeit kommt nun in ein grosses eisernes Gefäss von der Form der Dampfkessel, 3 Meter weit bei 27 Meter Länge, durch dessen Mitte eine Welle mit Rührarmen durch Stopfbüchsen an beiden Enden geht. In diesem Kessel behandelt man das Gemisch unter Zutritt von gespanntem Dampf (3 Atmosph. nach anderen 4 Atmosph.) und ständiger Bewegung des Rührapparates mit Maschinenkraft. Bei diesem Druck, oder entsprechenden Temperaturgrad, setzt sich der Kalk mit dem Manganchlorür zu Chlorcalcium und kohlen saurem Mangan oxydul um. Nach etwa drei Stunden ist die Umsetzung vollendet, man zieht die Chlorcalciumlösung nach einiger Ruhe ab und wäscht das als weissen Niederschlag erhaltene Mangansalz dreimal hinter einander in ähnlichen Behältern, wie obige und von derselben Grösse aus, um es so vollkommen als möglich von dem Chlorcalcium zu befreien. Das gewaschene kohlen saure Mangan oxydul wird in grossen Haufen aufgeschichtet und so lange liegen gelassen, bis das Wasser gehörig abgelaufen ist. Die Masse bildet nun einen feuchten Teig und kommt in diesem Zustande in die Oefen, die zugleich zum Trocknen und zum Calciniren dienen.

Die Oefen haben 16 Meter Länge, 4 Meter Breite bei 3 Meter Höhe; auf der Sohle circulirt das Feuer in der Mitte in gemauerten Canälen, zur Seite in eisernen Röhren, um so die Hitze möglichst gleichförmig über den Querschnitt zu vertheilen. In dem Arbeitsraume sind vier Schienengleise senkrecht über einander angebracht. Eisenerne Wagen auf Rollen, mittelst Ketten mit der Teigmasse beschickt, werden langsam erst über das oberste, dann über das zweite, dritte, zuletzt über das unterste Geleis gezogen. Auf dem obersten Geleise trocknet die Masse vollständig aus und beginnt bereits die Zersetzung, sie schreitet auf den folgenden

Geleisen, auf denen die Masse einer steigenden Temperatur ausgesetzt ist, ^{nach Dunlop;} fort und vollendet sich auf dem untersten, während die anfangs weisse Masse braun, dann immer dunkler, zuletzt schwarz wird. An den beiden schmalen Seiten des Ofens sind Blechklappen für den nöthigen Luftzutritt angebracht. Eine Temperatur von 300° ist für die Umwandlung völlig ausreichend, ein Ueberschreiten derselben aber nachtheilig. Die Feuchtigkeit und öfteres Umrühren sollen die Umsetzung fördern (Krieg, Kestner).

Nach Reissig nimmt das kohlen saure Mangan oxydul unter Abgabe seiner Kohlensäure mit steigender Hitze mehr und mehr Sauerstoff auf bis auf 300° C. Eine Probe, drei Stunden lang in dieser Temperatur erhalten, gab bei der Analyse 67,5 Mangan und 32,5 Proc. Sauerstoff*); Hyperoxyd, welches 36,7 Proc. Sauerstoff verlangt, wird demnach, wie doch Viele annahmen, nicht gebildet. Von 300° C. ab beginnt das gebildete Oxyd Sauerstoff abzugeben. Die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs hängt ausserdem, richtige Temperatur vorausgesetzt, von der Dauer der Erhitzung und der Lockerheit des kohlen sauren Salzes ab. Es gelang Reissig nicht, auch bei höchstens 300° C. ein Product zu erhalten, welches mehr als 73 Proc. Hyperoxyd entsprach.

Wie man sieht, ist das Verfahren von Dunlop ziemlich umständlich, erfordert namentlich kostspielige Vorrichtungen und giebt dabei ein gegen das Hyperoxyd zurückstehendes Product, welches in der Regel nur zwischen 60 bis 70 Proc. entspricht.

Schon Dunlop hatte in seinem Patent auf die Anwendung des kohlen sauren Ammoniaks zur ersten Fällung (statt Kalk) hingewiesen, wobei Salmiak als Nebenproduct gewonnen wird, wie schon etwas früher auch Balmain vorgeschlagen.

Elliot calcinirt die vom Eisen mittelst Kalk befreiten, zur Trockne ^{nach Elliot;} verdampften Rückstände bei allmählich steigender Hitze. Das Mangan chlorür giebt dabei Salzsäure ab und verwandelt sich in Oxydoxydul. Er zieht daraus mit verdünnter Salzsäure das Oxydul als Mangan chlorür aus, verarbeitet dieses mit der nächsten Portion Rückstände und verwendet das bleibende Mangan oxydhydrat als Braunstein. Ob dieses Mangan oxydhydrat aber bei Gegenwart von Salzsäure, wenigstens bei Ueberschuss derselben, der nicht gut zu vermeiden ist, wirklich unzer setzt bleibt, ist sehr die Frage.

Nach Weldon's Methode geschieht die Wiederherstellung des chlor entwickelnden Mangan oxydes in den Chlorentwicklern selbst. ^{nach Weldon.} Er versetzt die Rückstände in diesen Gefässen mit Aetzkalk und treibt durch das Gemisch einen Strom von atmosphärischer Luft. Es soll ein schwarzes Mangan oxyd von der Beschaffenheit des Dunlop'schen, neben Chlor calcium erhalten werden. Nachdem sich beide durch Absetzen geschie-

*) Es entspricht dies am nächsten der Verbindung $2\text{MnO}_2 + \text{MnO}$ nach Reissig, welche 71 Proc. Mangan und 29 Proc. Sauerstoff enthalten müsste.

nach
Weldon,

den haben, lässt man die Chlorcalciumlauge ab und verwendet den schwarzen Rückstand sofort wieder zur Chlorentwicklung. Es fragt sich, ob die Luft von gewöhnlicher Temperatur hinreichend wirksam ist. Wenigstens haben Binks und Macqueen bei ihrem im Wesentlichen gleichen, schon lange vorher angegebenen Verfahren Luft von 300° für nöthig erachtet.

nach Gatty,

Gatty verdampft die (nach seinem Verfahren eisenfreien, fast nur aus reinem Manganchlorür bestehenden) Rückstände zur Syrupdicke, versetzt sie mit Chilisalpeter (4 Gwthle. auf 3 Gwthle. Chlorür), bringt das Gemenge zur Trockne und erhitzt es in eisernen Retorten. Es entwickeln sich salpetrige (zur Schwefelsäure verwendbare) Dämpfe und bleibt Chlornatrium und Manganhyperoxyd oder doch ein Product, welches 66 Proc. davon entsprechen soll.

nach P. W.
Hofmann.

P. W. Hofmann in Dieuze versetzt die Rückstände der Chlorentwicklung zuerst mit Kreide zur Abstumpfung der Säure und Beseitigung des Eisens, und dann mit der gelben Lauge (vergleiche S. 438) aus verwitternden Sodarückständen. Es entsteht unter Entwicklung von etwas Schwefelwasserstoff (das meiste wird durch die gleichzeitig auftretende schweflige und unterschweflige Säure zu Wasser, Schwefel und Pentathionsäure zersetzt) Schwefelmangan. Hat sich der Niederschlag von der Flüssigkeit geschieden, so zapft man diese ab, hebt ihn aus und trocknet ihn an der Luft oder in der Wärme und brennt ihn in den Brennern der Schwefelsäurekammern. Dieser Niederschlag besteht aus Schwefelmangan und freiem Schwefel, 50 bis 60 Proc.; er giebt wie die Kiese schweflige Säure und hinterlässt ein Gemenge schwefelsauren Manganoxyduls mit (etwa dem dritten Theil seines Gewichts) Oxyden des Mangans. Man behandelt diese Abbrände mit Chilisalpeter bei einer Temperatur von nicht über 300°. Es entwickeln sich salpetrige Dämpfe, die mit Wasser zu Salpetersäure verdichtet werden, während schwefelsaures Natron und ein höheres Oxyd des Mangans bleibt, die man durch Auslaugen trennt. Das erhaltene höhere Oxyd bedarf etwas mehr Salzsäure für gleiche Chlorentwicklung, als Braunstein.

Sonstige Bleichsalze.

Vor der Einführung des Chlorkalks waren die bleichenden Verbindungen des Natrons und Kalis von grösserer Bedeutung als heutzutage, wo sie von beschränkterem Gebrauch sind. Sie pflegen auf zwei verschiedenen Wegen gewonnen zu werden, sind aber darnach in ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrem Werthe sehr verschieden.

Allgemeiner.

Setzt man zu einem mit kaltem Wasser bereiteten klarabgezogenen Auszug von Chlorkalk eine Lösung von kohlsaurem Natron, so lange noch ein Niederschlag entsteht, so erhält man eine Lösung von bleichenden Eigenschaften, welche aus der dem flüssigen Chlorkalk entsprechen-

den Natronverbindung „*Chlornatron*“ besteht, also Chlornatrium und unterchlorigsaures Natron enthält. Bedient man sich des einfachkohlensauren Natrons, so scheidet sich der Niederschlag sehr schwierig von der Flüssigkeit; er ist krystallinisch körnig, wenn man doppeltkohlensaures Natron im Ueberschuss anwendet, und setzt sich dann ungemein leicht ab. — Leitet man Chlor in eine Auflösung von kohlensaurem Natron in wenigstens 10 Thln. Wasser in der Kälte, bis die Flüssigkeit anfängt aufzubrausen, oder bis sie Lackmuspapier bleicht, so erhält man ebenfalls eine bleichende Lösung, die jedoch freie unterchlorige Säure enthält, ausserdem aber Chlornatrium und doppeltkohlensaures Natron, weil die verdrängte Kohlensäure sich auf den unzersetzten Theil des kohlensauren Natrons wirft ($2 \text{ NaO CO}_2 + 2 \text{ Cl} = \text{Cl Na} + \text{NaO}, 2 \text{ CO}_2 + \text{ClO}$). Wird mehr Chlor zugelassen, so zersetzt sich auch das doppeltkohlensaure Salz unter Aufbrausen, Kohlensäure geht weg und es bleibt nichts als Chlornatrium und unterchlorige Säure in Lösung ($\text{NaO}, 2 \text{ CO}_2 + \text{Cl} = \text{Cl Na} + \text{ClO} + 2 \text{ CO}_2$), doch bildet sich auch etwas Chlorsäure. — Die Bleichflüssigkeit durch Einleiten von Chlor in kohlensaures Natron hat durch ihren Gehalt an doppeltkohlensaurem Natron die Eigenschaft, Eisenoxydhydrat zu lösen; sie nimmt Tintenflecke vollkommen weg, während die Flüssigkeit aus Bleichkalk diese Eigenschaft nicht hat, sondern Tintenflecken eisenfarbig macht.

Die chlornatronhaltige Lösung durch Zersetzung des kohlensauren Natrons mit Chlor, so dass etwa $\frac{1}{2}$ Atom Chlor auf 1 Atom Natron kommt, eine Lösung, die also doppeltkohlensaures Natron enthält, ist unter dem Namen „*Eau de Labarraque*“ von Frankreich aus bekannt geworden*). Ebenso die Chlorkalilösung, die ganz ebenso gewonnen wird, als „*Eau de Javelle*“ von Paris aus. Darstellung.

Vermischt man einen Auszug von Chlorkalk in Wasser mit einer Lösung von Zinkvitriol, so fällt schwefelsaurer Kalk und Zinkoxyd, während unterchlorige Säure sich auflöst. Das unterchlorigsaure Zinkoxyd ist nämlich nicht beständig und zerfällt sogleich. Aehnlich wirkt Zinkchlorür; denn eine gesättigte Lösung von Zink in Salzsäure von 22° B. zersetzt ebensoviel Chlorkalk, als ihr halbes Gewicht Schwefelsäure (Varrentrapp). Diese Zinksalze sind daher ein Mittel, mit Chlorkalk ohne die oft nachtheilige Anwendung von Säure zu bleichen. — Zinkbleichsalz.

Magnesiableichsalz (aus schwefelsaurer Magnesia mit Chlorkalk) als Auflösung ist „*Ramsay's Bleichflüssigkeit*“. Sie bleicht rascher, hält sich aber auch weniger gut als Chlorkalk und hat nicht, wie dieser, durch seinen Gehalt an Aetzkalk die Eigenschaft, Stroh bei der Anwendung braun zu färben (Jokisch). Ramsay's Bleichsalz.

*) Die ursprüngliche Vorschrift von Labarraque ist: man leite das Chlor von je 576 Thln. Kochsalz und concentrirter Schwefelsäure mit je 448 Thln. Wasser und Braunstein in eine Lösung von 2500 Thln. krystallisirtes kohlensaures Natron in 10000 Thln. Wasser.

Thonerde-
bleichsalz.

Durch Zersetzen eines Chlorkalkauszugs mit schwefelsaurer Thonerde erhält man eine von Orioli empfohlene bleichende Thonerdeverbindung, die nur in Lösung besteht und so zersetzbar ist, dass die Mitwirkung von Säuren entbehrt werden kann. Sie wirkt durch ihr Zerfallen in Chloraluminium und Sauerstoff.

Verarbeitung der Tangaschen.

Bedeutung
der Tange.

Ganz in derselben Weise wie die Landpflanzen bedürfen auch die untermeerisch lebenden Pflanzen der Mitwirkung gewisser mineralischer Substanzen zu ihrer Lebensthätigkeit und Entwicklung: der Alkalien, des Kalks, der Bittererde, des Eisenoxyds, der Schwefel-, der Phosphorsäure, der Kieselerde, des Chlors u. s. w. Wie die Landpflanzen aus dem Boden, so nehmen diese die Mineralstoffe aus dem Seewasser in sich auf, und da einige dieser Stoffe in äusserst kleinen Mengen, in Zehntausendstel und weniger bis zu blossen Spuren darin enthalten sind, so sind die untermeerischen Pflanzen genöthigt, ihren Bedarf aus sehr grossen Massen von Wasser zu ziehen. Sie werden auf diese Weise zu Sammlern von werthvollen Stoffen, welche in dem Seewasser selbst bei der ungeheuren Verdünnung sich der Benutzung völlig entziehen, aber in dem Verbrennungsrückstande der Pflanzen in Mengen vorfinden, welche eine technische Ausnutzung sehr wohl lohnen. Namentlich sind es die unter Wasser vegetirenden kryptogamischen Seegewächse, unter dem Namen „*Tang*“ bekannt, deren Asche als Quelle von Natron-, namentlich aber von Kalisalzen, von Jod- und Bromverbindungen von industrieller Bedeutung und Gegenstand einer Erzeugung in sehr grossem Massstabe an der englischen und französischen Küste des Atlantischen Meeres geworden ist. Die Aschen der Tangarten als industrielles Rohproduct heissen in Frankreich „*Varec*“ oder „*Vraic*“, in England „*Kelp*“*). Schon längst wegen ihres Gehaltes an Kali- und Natronsalzen in den Handel gebracht, gewannen sie ein neues Interesse durch ihren Gehalt an Jod (1812 von Courtois entdeckt), sowie durch ihren Bromgehalt.

Bestand.

Der Körper der Tangpflanzen besteht aus einer steifgallertartigen Masse in sehr verschiedenen Farben, bei den gewöhnlichen Arten braungrün, die nach dem Trocknen eine mehr lederartige Beschaffenheit annimmt. Aus dem Wasser genommen in Massen aufgehäuft gehen sie in Gährung über. E. Marchand erhielt aus fünf Arten von Tang (Fucus), südlich vom Hafen von Fécamp in Frankreich gesammelt und zwar:

*) Diese wie es scheint aus dem Keltischen stammenden Bezeichnungen bedeuten ursprünglich die Tangarten selbst und sind dann auf die Tangaschen übergegangen.

	F. siliquosus	F. vesicu- losus	F. serratus	F. digitatus	F. sacchari- nus
Asche	2,98	4,09	4,21	3,56	3,74
Verbrennliche Stoffe . .	23,18	22,16	18,58	16,44	23,26
Wasser	73,84	73,75	77,21	80,00	73,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

In der trocknen Pflanze von *F. saccharinus* würde die Asche dar- nach 13,8 Proc. betragen; Witting fand darin bei einer andern Ge- legenheit 10 Proc. Durch Einäscherung derselben Fucusarten im Kleinen erhielten die genannten Beobachter einen unverbrennlichen Rückstand von folgendem chemischen Bestand:

Fucus:	E. Marchand.					E. Wit- ting.
	siliquosus	vesicu- losus	serratus	saccha- rinus	digitatus	saccha- rinus
Kali	15,15	6,07	7,54	7,93	6,62	12,14
Natron	15,23	19,94	27,99	23,76	25,82	16,19
Kalk	9,95	14,20	9,21	10,76	9,74	16,71
Magnesia	7,42	6,25	4,18	5,14	5,85	10,96
Eisen- u. Man- ganoxyd	2,35	1,08	0,68	0,95	0,22	0,80
Chlor	32,62	25,39	26,05	28,13	32,37	0,66
Jod	0,66	0,72	0,83	2,73	5,35	0,73
Brom	0,64	0,60	1,01	0,25	0,77	—
Phosphorsäure	2,90	2,17	2,32	4,20	3,05	1,59
Schwefelsäure	17,59	25,58	18,24	19,01	12,35	18,07
Kohlensäure	1,67	2,63	5,67	2,58	2,77	24,35
Kieselsäure	1,48	2,55	1,30	1,11	3,02	—
	107,66	107,18	105,02	106,55	107,93	102,20

Der Ueberschuss über 100 Theile ist das Aequivalent für Chlor, Jod und Brom an Sauerstoff.

Aschen-
bestand der
Tange.

Knauss fand in der Asche von Tang aus dem weissen Meere nach Abzug von 13,5 Proc. Kohle und 42,6 Proc. Quarzsand:

Schwefelsaures Natron	13,01	Uebertrag	59,88
Chlornatrium	25,66	Schwefelsauren Kalk	7,02
Bromnatrium	1,32	Kiesel Erde	5,83
Jodnatrium	0,46	Rest *)	27,27
Schwefelsaures Kali	19,43		100,00
	59,88		

Wie alle Pflanzenaschen, so ist auch die des Tangs nur theilweise in Wasser auflöslich. Malaguti, Durocher und Sarzeaud fanden das Verhältniss des löslichen zum unlöslichen Theil der Aschen verschiedener Tangarten wie folgt in 100 Thln.:

	löslich	unlöslich
<i>Fucus canaliculatus</i>	75	25
„ <i>vesiculosus</i>	53	47
„ <i>serratus</i>	41	59
„ <i>ceramoides</i>	35	65
„ <i>nodosus</i>	62	38
<i>Ulva compressa</i>	41	59

Im ausgelaugten Rückstand der Asche erhielt Stanford:

Kalk und Bittererde gebunden an:

	Phosphorsäure	Kohlensäure
<i>Fucus digitatus</i>	24,16	16,10
„ <i>saccharinus</i>	18,50	20,11

Jod- und
Bromgehalt.

Was den Gehalt der Asche an Jod und Brom anbelangt, so fand Knauss nach obiger Analyse (Tange vom weissen Meere) 0,36 Proc. Jod und 1,02 Proc. Brom. Weitere Bestimmungen dieser beiden Elemente sind in der Tabelle S. 509 enthalten; dabei sind jedoch die sehr abweichenden Ergebnisse für ein und dieselbe Species sehr auffallend. So geben z. B. für die in offener Verbrennung gewonnene Asche von *Fucus digitatus*, der der jodreichste sein soll (Gaultier), an:

Marchand: 5,35 Proc. Jod (ein fast unmöglicher Betrag).

Stanford: 0,19

für die Asche von *F. vesiculosus*

Marchand: 0,72 Proc. Jod und 0,60 Proc. Brom,

Marsson, 0,031 „ „ „ 0,682 „ „

für die Asche endlich von *Fucus saccharinus*:

Marchand: 2,73 Proc. Jod und 0,26 Proc. Brom,

Witting: 0,73 „ „ „ 0,00 „ „

*) Kohlensaurer Kalk, Bittererde, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd und Phosphorsäure.

Ebenso grosse Abweichungen zeigen sich auch in den übrigen Bestandtheilen der Asche, z. B. im Chlor, dessen Betrag für *F. saccharinus* Marchand zu 28,13, Witting nur zu 0,66 fand. Es mögen diese Abweichungen zum Theil darin beruhen, dass die Pflanzen je nach dem Standort ungleiche Menge desselben Elementes assimiliren, aber sie haben vorwiegend einen äussern und zufälligen Grund, der auch auf die Kelpgewinnung im Grossen entschiedenen Einfluss äussert. Untermeerische Pflanzen, wie die Fucusarten, sind in ihrer Masse von Seewasser durchdrungen, dessen Bestandtheile zur Zeit der Ernte nicht oder nur zum Theil assimilirt sind. Je nachdem also die Pflanzen mehr oder weniger abgetropft, mehr oder weniger beregnet, oder ob sie gar in reinem Wasser abgespült sind (wie die von Witting untersuchten), werden mehr oder weniger von den nicht assimilirten Bestandtheilen des Seewassers, namentlich Chlorüre, Bromüre und Jodüre, mit, in die Asche übergehen. Witting erhielt in 100 Theilen Asche von *Fucus saccharinus* blos vom Sand befreit 1,51 Proc. Jod und 30,11 Proc. Chlor, nach dem Abspülen in destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der Reaction auf salpetersaures Silber nur noch 0,71 Proc. Jod und 0,41 Proc. Chlor! Wie endlich die Beobachtungen von Stanford erweisen, wird auch bei der Einäscherung je nach der Verbrennungstemperatur ein erheblicher Antheil jener Elemente verflüchtigt, andere (wie die schwefelsauren Salze) bald mehr, bald weniger zu Schwefelmetall reducirt.

Abweichungen im Bestand.

Die Küstenbewohner, die sich mit der Kelpgewinnung abgeben, unterscheiden zweierlei Arten Tang, in Ursprung und Werth sehr verschieden. Die eine Art ist ein mehr in der offenen See und im tiefern Wasser wachsender Tang mit dickem Stamme und Ausbreitung von Aesten nach oben, in England „deep-sea tangle“, in Irland „sea rods“, bei den Hochschotten „bandarrig“ oder „stamph“ genannt, im botanischen System als *Fucus digitatus* oder *Laminaria digitata* bezeichnet. Es gehören ferner hierher *Fucus saccharinus* und *vesiculosus*. Bei stürmischem Wetter werden Massen von diesem Tang von ihrer Befestigung auf dem Meeresgrunde losgerissen und aus dem Atlantischen Meere an die Westküste namentlich von Irland und den Hebriden angeschwemmt. Dieser „drift weed“ oder „Treibtang“ wird dort als Material des besten Kelp gesammelt und verarbeitet.

Einäscherung des Tanga.

Den Gegensatz dazu bietet die zweite Art, nämlich die auf den Felsen des Meeresufers wachsenden Tange, deren besonders zwei sind: „black wrack“ oder „sea oak“, der *Fucus serratus*, und der „yellow“ oder „bladder wrack“, der *Fucus nodosus*, auch *Fucus filum*, welche als sogenannter „cut weed“ oder Schnitttang das Material des geringeren Kelps auf den dem Atlantischen Meere abgewendeten Ostküsten bildet. Der *F. serratus* gilt für reicher an Kali und Jod, etwa um die Hälfte des Betrags, als der *F. nodosus*; ebenso der Treibtang für reicher als der Schnitttang, etwa um den vierten Theil des Kali- und um das Dreifache des Jodgehaltes.

Einäsche-
rung im
Grossen.

Die Sammlung des Tangs und seine Verarbeitung zu Kelp ist, wie Umstände und die Oertlichkeit an der Meeresküste mit sich bringen, einfach, aber auch so roh und unzweckmässig als möglich. Die Massen des von den Winterstürmen angeschwemmten Treibtangs bleiben unbenutzt eine Beute der nächsten Ebbe, die sie wieder ins Meer zurückführt. Nur was die Frühlingsstürme an die Küste treiben, sowie die Ernte an Schnitttang in der warmen Jahreszeit, ist Gegenstand der Verarbeitung. Man zieht ihn aus der Fluthlinie, schichtet ihn auf Haufen zum Trocknen im Freien, in Wind und Wetter, unbekümmert um das, was Gährung und Regen an benutzbaren Stoffen entziehen.

Beschaffen-
heit der
Asche.

Das Trockenmaterial wird in flachen Gruben verbrannt, entweder rund (etwa 1 Meter weit und $1\frac{1}{2}$ Meter tief) oder viereckig (2 Meter lang und darüber bei $\frac{2}{3}$ Meter Breite und $1\frac{1}{2}$ Meter Tiefe). In diesen Gruben, die entweder in dem blossen Sand ausgetieft oder gewöhnlicher mit kleinen Steinen ausgepflastert, auch wohl ausgemauert sind, geschieht die Einäscherung ganz in der Art, wie dies bei der Potaschengewinnung S. 245 beschrieben worden. Ganz wie dort steigert man die Verbrennung auf einen Hitzgrad, bei dem die Asche in Fluss kommt. Der Verbrennungsrückstand ist eine mehr oder weniger geflossene, ziemlich dichte, sehr feste, harte, graue oft bläulich- oder grünlichgraue Masse, mit wenig Blasen aber viel Kohlen durchsetzt, von stark alkalischem Geschmack, der *Kelp* oder *Varec*. Er nimmt als geflossene Masse die Form der Gruben an, in Blöcken bis zu 500 Kilogr. und wird als Rohproduct in grossen Brocken ohne Verpackung in offenen Wagen versendet. Das gewöhnliche Verfahren der Einäscherung leidet an mehreren bedeutenden Uebelständen: Verlust an werthvollen Bestandtheilen beim Trocknen, Verflüchtigung von einem grossen Theil des Jods, von viel Alkali, namentlich dem werthvollen Kali, Reduction von schwefelsauren Salzen in Schwefelmetalle durch übertriebene Hitze, Einmischung von Steinen und Sand aus den Gruben. Nicht selten pflegt man solches Material auch noch betrügerisch zuzusetzen, von 20 Proc. der Asche bis zum gleichen Gewicht, Einmischungen, welche nicht blos todten Transport und Schwierigkeit in der Verarbeitung im Allgemeinen verursachen, sondern auch den Gehalt an Alkali, Brom und Jod durch Einwirkung der Kieselerde in der Hitze auf deren Verbindungen herabdrücken, indem ein Theil der Alkalien in schwer- oder unlösliche Silicate verwandelt und Jod mit Brom ausgetrieben wird. Es entstehen daraus, abgesehen von der wechselnden Güte der Tange selbst, Unsicherheiten im Werth und Gehalt des Erzeugnisses, woraus man die ungemein grossen Abweichungen im Marktpreis leicht begreift. So werden die 1000 Kilogr. Kelp der Insel Rathlin, aus Treibtang bei sorgfältigerer Einäscherung gewonnen, mit $39\frac{3}{4}$ bis $47\frac{1}{2}$ Thaler, Kelp von Galway, aus einem Gemenge von Treib- und Schnitttang nach rohem Verfahren erzeugt, nur mit $10\frac{3}{4}$ bis 16 Thaler bezahlt.

Man kann auf 100 Theile frischen ungetrockneten Tang 3 Gwthle. (Moride) auch 4 bis 5 Gwthle. Kelp rechnen (A. W. Hofmann). Varec-
Bestand.

Die chemische Untersuchung der käuflichen Einäscherungsproducte erweist, wie nach dem Obigen zu erwarten, ungemein grosse Verschiedenheiten. So erhielt Golfier-Besseyre von 33 Sorten in Frankreich erzeugter käuflicher Sorten Varec, durch Erschöpfung mit Wasser (also bei gleicher Methode und Berechnung der Ergebnisse) folgende Werthe:

	In Wasser			In Wasser	
	Löslich	Unlöslich		Löslich	Unlöslich
Dep. Pas de Calais:			Dep. Finisterre:		
Austreselles	25,00	75,00	Isle Beniguet	41,25	58,75
Desgl.	20,50	79,50	Desgl.	54,50	45,50
?	61,00	39,00	Labrevais	39,00	61,00
Dep. Seine inférieure:			Pointe du Raz	41,50	58,50
Menil-a-Caux	28,75	71,25	Primelin	50,00	50,00
Eletot	57,00	43,00	Audierne	43,00	57,00
Dep. Manche:			Desgl.	32,00	68,00
Jouville	39,00	61,00	Plouhinec	49,25	50,75
Gatteville	48,00	52,00	Esquibien	76,87	23,13
Fermouville	40,00	60,00	Plozevet	41,00	59,00
Rhétoville	44,00	56,00	Ile Glénaut	48,50	51,50
Etretat	62,50	37,50	Ile Quémenes	51,00	49,00
Quesqueville	45,50	54,50	Dep. Vendée:		
Bequets	41,25	58,75	Noirmontiers	45,50	54,50
Audreville	44,20	55,80	Desgl.	57,50	42,50
Aumonville	67,00	33,00	Desgl.	39,50	60,50
Dielette	52,50	47,50	Desgl.	43,25	56,75
?	38,50	61,50	Dep. Var:		
			Salines Hyères	72,50	27,50

Es giebt demnach Varecsorten mit $\frac{1}{4}$ und andere mit $\frac{3}{4}$ ihres Gewichtes lösliche Verbindungen, noch andere mit allen dazwischen liegenden Werthen. Ebenso schwankend ergab sich der Gehalt an den einzelnen Salzen, nämlich

Schwefelsaures Kali	2,4 bis 43,6	Proc.
Chlorkalium	0,4 bis 35,0	"
Jodkalium	0 bis 0,026	"

Bestand;
des Varco,

Chlornatrium 9,6 bis 69,9 Proc.

Kohlensaures Natron 0 bis 16,7 „

Schwefelsaures Natron 0 bis 35,5 „

Die ungleiche Beschaffenheit der Tangpflanzen selbst ist kein ausreichender Erklärungsgrund für so starke Abweichungen. Offenbar hat dabei das mehr oder weniger reichliche Ablaufen des Seewassers, der Einfluss des Regens, die Art der Einäscherung, also die Einmischung von Sand und dergleichen das meiste zu thun.

des Kelp.

Im Nachstehenden sind vollständig durchgeführte Analysen von Kelp gegeben. Die eine von Lamont ist sogenannter *Cudweed-Kelp* von der Insel Uist, einer der Hebriden; die andere von Brown ist ein Kelp von Treibtang der Orkney-Inseln. Sie fanden:

	Lamont	Brown
Lösliche Theile	60,9	63,46
Unlösliche Theile	36,1	29,74
Wasser	3,0	6,80
	<u>100,0</u>	<u>100,00</u>

und an einzelnen Bestandtheilen:

	Im löslichen Theil				
	Brown	La- mont		Brown	La- mont
Kohlensaures Natron .	5,31	5,15	Uebertrag	31,43	32,48
Schwefelsaures Natron .	3,60	15,10	Schwefelsaures Kali . .	4,53	7,74
Schwefligsaures Natron .	0,78	2,71	Chlorkalium	26,49	19,86
Unterschwefligsaures Natron	0,22	1,98	Schwefelsaurer Kalk . .	0,28	—
Phosphorsaures Natron .	0,54	0,95	Chlorcalcium	0,23	—
Schwefelnatrium . . .	1,65	2,92	Schwefels. Magnesia . .	0,92	—
Chlornatrium	19,33	3,47	Jodmagnesium	0,32	—
Jodnatrium	—	0,20	Brommagnesium	Spur	—
			Verlust	—	0,82
	31,43	32,48		64,20	60,90

Im unlöslichen Theil

	Brown	La- mont		Brown	La- mont
Kohlensaurer Kalk . .	2,59	11,17	Uebertrag	24,75	28,40
Phosphorsaurer „ . .	10,56	6,44	Eisenoxyd	—	1,42
Kieselsaurer „ . . .	3,82	2,77	Organische Substanz . .	2,87	—
Schwefelcalcium	1,09	2,09	Kohle	—	3,30
Kohlensaure Magnesia .	6,55	—	Sand	1,57	1,65
Magnesia	—	5,70	Verlust	—	1,33
Thonerde	0,14	0,23		29,19	36,10
	24,75	28,40			

Wie man sieht, hat bei der Einäscherung eine theilweise Reduction der schwefelsauren Salze zu Schwefelmetallen stattgefunden, daher der Gehalt an Schwefelnatrium, Schwefelcalcium. Wo man bei der Bearbeitung des Kelp eine Säure anwendet, wird ein Theil davon nutzlos von diesen Schwefelmetallen in Anspruch genommen.

Die Anregungen zu einer zweckmässigeren Gewinnung der Tangaschen, wie solche von verschiedenen Seiten ausgegangen sind, erscheinen daher vollkommen gerechtfertigt. Verbesserte
Aschen-
gewinnung.

Wallace stellte durch Auskochen des Tangs einen Auszug mit wenig Wasser her, aus dem durch Eindampfen zur Trockne und umsichtige Einäscherung des Rückstandes Kelp gewonnen werden sollte. Er erhielt aus einem solchen Kelp in 100 Thln:

Schwefelsaures Kali . .	14,35	Schwefelsaures Natron . .	3,90
Chlorkalium	42,49	Kohlensaures Natron . .	1,01
Chlornatrium	36,47	Jodnatrium	1,78

Kemp wollte Kalisalze und Jod aus dem mittelst hydraulischer Pressen gewonnenen Saft des Tangs statt aus der Asche darstellen.

Die Thatsache, dass bei der trocknen Destillation des Tangs gar kein Jod in die flüchtigen Producte geht, sondern vollständig wie die übrigen nutzbaren Stoffe im Kohlenrückstand bleibt, hat schon 1852 einigen Fabrikanten in Frankreich (Krafft und Laurot; Tissier) den Gedanken eingegeben, an die Stelle der Verbrennung im offenen Feuer die Verkohlung der Tange in Retorten zu setzen und so der höhern Ausbeute an Jod noch den Gewinn an empyreumatischen Producten (Theer, Theeröle, ammoniakalische Verbindungen, Leuchtgas, Kohle) hinzuzufügen. — Stanford trat 1862 mit demselben Verfahren hervor,

Verbesserte
A-chenge-
winnung.

nachdem er gefunden hatte, dass *Laminaria digitata* im Tiegel verkohlt 0,47 Proc. Jod liefert, während sie bei Luftzutritt eingeäschert nur 0,19 Proc. gab. Nach seinem Verfahren soll die Einsammlung der Tange auf das ganze Jahr ausgedehnt werden. Er presst die in der Luft oder durch künstliche Wärme getrocknete Masse in Kuchen zusammen und destillirt sie aus Gasretorten (oder stehenden eisernen Cylindern) mit überhitztem Wasserdampf. Die flüchtigen Producte kommen in ihrer Weise zur Verwerthung (vergl. „Theeröle“), die Kohle wird nach dem Erkalten mit Wasser ausgezogen, der Auszug auf die werthvollen Salze, Jod etc., verarbeitet. Die mit dem unlöslichen Theil der Salze zurückbleibende Kohle dient als Brennmaterial, die Asche wegen ihres Gehaltes an Phosphorsäure zu Dünger.

Es scheint nicht, dass die verbesserten Methoden durch Verkohlung des Extractes oder der Tange selbst viel Eingang gefunden haben. Umständliche Vorrichtungen und Arbeiten, schwierige Beschaffung des Rohmaterials, kostspieliger Transport nach den Verkohlungsöfen und der Umstand, dass die Oertlichkeiten zur Gewinnung des Tangs wohl am wenigsten geeignet sind für die Verwerthung der flüchtigen empyreumatischen Producte, mögen die Ursachen sein. — Moride sucht diese Uebelstände, namentlich den kostspieligen Transport, mit den Vortheilen der Verkohlung durch eine Art tragbarer Verkohlungsöfen auszugleichen, den man nach den am Ufer getrockneten Tangmassen hinbringen kann. Auf diese Art, wobei er auf die Sammlung der flüchtigen Producte verzichtet, bleibt lediglich der Transport der Kohle. Da aber nach ihm 100 Gwthle. frischer Tang 20 Gwthle. trockene Masse, 5 Gwthle. Kohle und 3 Gwthle. (nach Krafft nur $1\frac{2}{3}$ Gwthle.) Asche geben, so hat man an Kohle nur $\frac{1}{4}$ der trockenen Tange und da sie nur theilweise und unvollständig trocken werden, vielleicht nur $\frac{1}{10}$ zu transportiren, von dem Ofen selbst abgesehen.

Von der Methode von Paraf und Wanklyn, wonach nicht die Asche und nicht die Kohle, sondern die getrockneten Tange selbst als Material der weiteren Verarbeitung dienen, wird weiter unten die Rede sein.

Verarbeitung des Kelp (Varec).

Allgemeines.

Die fabrikmässige Verarbeitung des Kelp hat die Scheidung der Natron- von den Kalisalzen, die Reinigung derselben und die Gewinnung von Jod und Brom aus den Mutterlaugen zum Gegenstand. Für Grossbritannien hat sie ihren Hauptsitz in Schottland und zwar in der Umgegend von Glasgow mit neun Anstalten, zu denen noch zwei in Irland bei Loch Zwilly hinzukommen. In Frankreich sind zwei Fabriken, eine bei Brest und eine bei Cherbourg. Die Behandlung des Varec in Frankreich ist von der des Kelp in England in mehreren Stücken abweichend.

Was die schottische Art anlangt, so ist der erste Theil der Arbeit die

Scheidung der löslichen Salze von dem Rückstande durch methodisches Auslaugen. Man beschickt die Auslaugegefässe mit dem Kelp nachdem man ihn mit Hämmern zu nuss- bis eigrossen Stücken, etwa wie die Steine zum Ueberfahren der Kunststrassen, zerschlagen. Die Auslaugegefässe sind von Gusseisen, bei Paterson in Glasgow viereckige Kästen von $2\frac{2}{3}$ Meter Länge, $1\frac{2}{3}$ Meter Breite, bei $1\frac{1}{3}$ Meter Tiefe und $1\frac{1}{2}$ Centimeter Stärke, aus Platten mit Flantschen und Bolzen zusammengefügt, der obere Rand auf 5 Centimeter einwärts gebogen, mit einem Ablasshahn über dem Boden. Vor dieser Oeffnung im Innern des Kastens bildet ein Haufen Kieselsteine, mit einer Schicht Auslaugerückstand einer früheren Arbeit, und obenauf mit einem groben Leinentuch, eine Art von Filter. Je 20 Stück solcher Kästen bildet ein System. Das Auslaugen geschieht stets so, dass das Wasser erst über den erschöpften, dann nach und nach auf immer weniger erschöpften, zuletzt auf ganz frischen Kelp gelassen wird und umgekehrt der Kelp im Mass seiner fortschreitenden Erschöpfung mit immer schwächerer Lauge, zuletzt mit reinem Wasser behandelt wird. Es scheint, dass manche Fabriken gleich mit heissem Wasser beginnen (Krieg), während bei Paterson alle Laugen von gewöhnlicher Temperatur sind und nur zur letzten Behandlung des fast erschöpften Kelp heisses Wasser aus einem Dampfkessel genommen wird (Lunge).

Schottisches
Verfahren.
Auslaugen.

Wie man sieht, ist die Ausaugerei noch unvollkommen und würde gewiss mit Vorthail durch Shank's Methode (S. 433 ff.) zu ersetzen sein.

Der Kelp erhält nach Obigem zwanzig Wasser bis er vollkommen erschöpft ist, was sich aus der Anwesenheit der schwerlöslichen Salze, namentlich des schwefelsauren Kalis zur Genüge erklärt, ebenso wie die Anwendung von heissem Wasser zum Schluss. Durch die Auslaugung ist nun der Kelp geschieden in eine Lösung der in Wasser auflöslichen Salze, die Rohlauge, und in den unlöslichen Rückstand. Dieser beträgt im Durchschnitt 30 bis 40 Proc. und bildet eine dunkelgrüne erdartige Masse, welche zur Verwendung des ordinären Flaschenglases ziemlich gesucht ist. Er besteht aus Verbindungen der Kieselerde, der Phosphorsäure, der Kohlensäure mit Kalk, Bittererde u. s. w. Seines ziemlich reichen Gehaltes an Phosphorsäure wegen ist er auch zu Dünger geeignet.

Der Rück-
stand.

Die Lauge vom specifischen Gewicht 1,18 bis 1,20 enthält Chlorkalium, Chlornatrium, schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron, kohlensaures Natron, ferner alkalische Sulfurete, unterschweflige Salze, dann die Jod- und Bromverbindungen.

Die Lauge.

Die zum Verarbeiten der Lauge dienende Einrichtung besteht aus einem grossen Vorrathsbehälter, aus den sechs zugehörigen Siedepfannen von Gusseisen und aus den Krystallisirgefässen von demselben Material. Die Pfannen von $2\frac{1}{2}$ Meter Weite bei $1\frac{2}{3}$ Meter Tiefe werden nur an der Seite, nicht an den 5 Centimeter starken Böden von der Flamme bestrichen. Die Krystallisirgefässe haben die Form von 2 Meter weiten Halbkugeln oder von $1\frac{1}{2}$ Meter weiten und ebenso hohen Cylindern.

Versieden.

Die von den Auslaugekasten kommende Rohlauge wird durch Pumpen in den über den Pfannen gelegenen Vorrathsbehälter gefördert, von wo sie in die Pfannen und nach Bedürfniss in die darunter gelegenen Krystallisiergefässe kann abgelassen werden. Durch eine der verschiedenen Löslichkeit angepasste Behandlung sucht man die verschiedenen in der Lauge enthaltenen Salze von einander und von der Mutterlauge zu scheiden. Nachdem die Rohlauge auf einen gewissen Grad eingedampft ist, der von der Beschaffenheit des Kelps abhängt, kündigt die Bildung einer Salzhaut die Ausscheidung der schwefelsauren Alkalien als der schwerlöslichsten Salze an. Sie fallen während des Siedens in Gestalt eines Krystallmehls nieder und werden mit Sieblöffeln herausgeschöpft. Bei Paterson lässt man die Lauge nach dem Erscheinen des Salzhäutchens in die Krystallisiergefässe ab, wo die schwefelsauren Salze in dreifingerdicken Krusten anschiessen (Lunge). Das abgeschiedene Salz (*commercial sulfate* oder *plate sulfate*) besteht aus etwa 50 Proc. schwefelsaurem Kali, 30 Proc. schwefelsaurem Natron, Chlornatrium und sonstigen Salzen der Lauge, nebst 20 Proc. Wasser.

Plate sulfate

Kelpsalt.

Die in die Pfannen aus den Krystallisiergefässen zurückgebrachte Lauge lässt beim weitem Verdampfen noch mehr schwefelsaure Salze fallen mit sogenanntem „*Kelpsalt*“. Man fährt, wie im ersten Falle, wo die Lauge in den Pfannen geblieben ist, fort, diese Salze auszuschöpfen, bis die kochende Lauge in Bezug auf das Chlorkalium gesättigt ist. Zu diesem Zeitpunkt lässt man sie klar in die Krystallisiergefässe ab, wo sie während des Erhaltens einen Krystallanschuss liefert. Diese Operation wird drei- bis viermal wiederholt, wobei die Lauge zwischendurch jedesmal in den Pfannen wieder concentrirt wird und währenddessen „*Kelpsalt*“ fallen lässt. Das in vier Krystallisationen angeschossene Salz lässt man in eisernen durchlöcherten Kufen abtropfen, wäscht es einigemal mit Wasser nach, um nichts von der jodhaltigen Mutterlauge zu verlieren, und trocknet es schliesslich auf eisernen von unten geheizten Platten zum Verkauf. Es enthält 80 Proc. Chlorkalium, 8 bis 9 Proc. Wasser und 11 bis 12 Proc. sonstige Salze, namentlich schwefelsaures Natron und Chlornatrium (A. W. Hofmann); bei Paterson bringt man es auf 92 bis 93 Proc. Chlorkalium mit 5 bis 6 Proc. sonstigen Salzen und 2 Proc. Wasser (Lunge). Das zwischendurch aber in grosser Menge ausgesoggte „*Kelpsalt*“ ist ein Gemenge von Chlornatrium als überwiegender Bestandtheil, mit schwefelsaurem etwas kohlensaurem Natron und geringen Antheilen von Kalisalzen. Es wird in feuchtem Zustande an die Sodafabrikanten verkauft, die es seines Gehaltes an kohlensaurem und schwefelsaurem Natron wegen zu dem dreifachen Preis des Kochsalzes bezahlen (Lunge).

Unter Umständen pflegt man die gewonnenen Salze auch wohl vor dem Verkauf noch einem Reinigungsprocess durch Umkrystallisiren zu unterwerfen.

Mutterlauge

Die im Rückstand gebliebene Mutterlauge ist der Rohstoff zu einer

besonderen Verarbeitung in Bezug auf die darin angereicherten Jod- und Bromverbindungen.

Das französische Verfahren unterscheidet sich zumeist darin, dass man schon beim Auslaugen dahin trachtet, die Chlorüre des Varec und die schwefelsauren Salze möglichst als getrennte Lösungen zu bekommen um diese jede in ihrer Art für sich zu verarbeiten. Bei dem ersten methodischen Auslaugen mit Wasser (oder dünnen Waschwassern von früheren Operationen) lässt man die Lauge bis zu einer Dichte von 15° oder 18° B. kommen, worauf man sie abzieht; sie enthält die alkalischen Chlorüre mit sehr wenig schwefelsauren Salzen. Die zweite methodische Auslaugung mit frischem Wasser, die man fortsetzt bis die Grädigkeit des Abflaufs von 18° auf 8° B. gesunken ist, enthält umgekehrt fast ausschliesslich die schwefelsauren Salze.

Französi-
sches Ver-
fahren:

Die Behandlung der schwereren Lauge besteht in dem Versieden, wobei sie nach und nach von 18° B. auf 35°, auf 45° und zuletzt auf 59° B. gebracht und mehrmals zwischendurch in die Krystallisirgefässe abgelassen wird. Ganz wie im Beginn des schottischen Verfahrens scheidet sich hier abwechselnd durch Soggen unreines Chlornatrium („*sel de Vareck*“) in den Pfannen, durch Abkühlen in den Krystallisirgefässen Chlorkalium, zuletzt ein Gemenge von diesem Salz mit Chlornatrium in Anschüssen aus. Die übrig bleibende Mutterlauge von 55° B. ist das Hauptmaterial für die Jodfabrikation.

schwere
Lauge.
(*sel de
Vareck*):

Die zweite oder leichte Lauge scheidet beim Versieden längere Zeit schwefelsaure Alkalien, vorzugsweise schwefelsaures Kali als Krystallmehl ab. Bei der Dichte von 30° giebt sie auch Chlornatrium und durch Abkühlung in den Krystallisirgefässen Anschüsse von Chlorkalium.

leichte
Lauge.

Sämmtliche gewonnenen Salze unterliegen einer nachträglichen Reinigung, die den Zweck hat, sie vollständiger zu scheiden, aber auch die anhängende jodhaltige Mutterlauge wieder zu gewinnen. Das „*sel de Vareck*“ enthält einige Procente Chlorkalium und findet auch im rohen Zustand Abnahme zum Einsalzen der Fische.

In der Fabrik von Cournerie, fils et Comp. in Cherbourg werden die Salzlösungen nicht über freiem Feuer, sondern mit Dampfheizung versotten.

Jodgewinnung.

Die Mutterlaugen von der Verarbeitung der Tangaschen enthalten bei einem specifischen Gewicht von 1,33 bis 1,38 noch etwas schwefelsaures Natron, kohlenaures Natron (etwa 2 Proc.), etwas Chlornatrium, dann in Folge von Reduction der schwefelsauren Salze beim Einäschern Sulfurete und Polysulfurete, Cyanverbindungen, schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze (wohl auch sonstige Salze der Thionreihe), hauptsächlich aber die Jod- und Bromverbindungen der Alkalimetalle, die ihnen den Werth geben und der Gegenstand der weiteren Verarbeitung sind.

Mutterlauge
als Rohstoff.

Allgemeines.

Die Gewinnung des Jods beruht darauf, dass man diesen Körper entweder so wie das Chlor durch Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure in Freiheit setzt, die Methode von Wollaston; oder darauf, dass man die Jodüre mittelbar durch Chlor zersetzt. In jenem in den englischen Fabriken üblichen Fall ist der Vorgang, wenn man z. B. reines Manganhyperoxyd anwendet, folgender: $JK + MnO_2 + 2SO_3HO = MnO, SO_3 + KO, SO_3 + 2HO + J$. Im zweiten Fall, wonach man in den französischen Fabriken verfährt, setzt sich Jodkalium mit Chlor in Chlorkalium und Jod um ($JK + Cl = ClK = J$). Dabei ist jedoch zu beachten, dass das Jod, wie die Halogene überhaupt, ein starkes Oxydationsmittel ist und dass die Schwefelmetalle und unterschwefligsauren Salze der Mutterlaugen sich mit einem Theil des freigewordenen Jods sofort oxydiren und diesen der Ausbeute entziehen würden. Es ist deshalb unerlässlich, diese Stoffe vor der Entwicklung des Jods unschädlich zu machen.

Behandeln
mit Schwefelsäure.

Unter allen Umständen geht daher die Behandlung der Mutterlaugen mit Schwefelsäure den übrigen Arbeiten voraus. Sie zersetzt die Schwefelmetalle, die schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, der zuerst, und von schwefliger Säure, die etwas später auftritt, während sich schwefelsaure Salze bilden und Schwefel aus den Polysulfureten und der unterschwefligen Säure in reichlicher Menge sich abscheidet. Man soll nicht mehr Schwefelsäure anwenden, als die Zerstörung der schädlichen Schwefelverbindungen verlangt, denn ein Ueberschuss kann leicht die Abscheidung von Jodwasserstoffsäure und Verlust an Jod veranlassen*). Wie sich von selbst versteht hängt das Mass der zuzusetzenden Schwefelsäure von der Beschaffenheit der Mutterlauge, oder was dasselbe ist der Tangaschen, also von dem Gang der Einäscherung ab und ist jedesmal durch einen Versuch zu ermitteln. Sie beträgt bei schlechtem Kelp 3- bis 4mal so viel als bei guten Sorten.

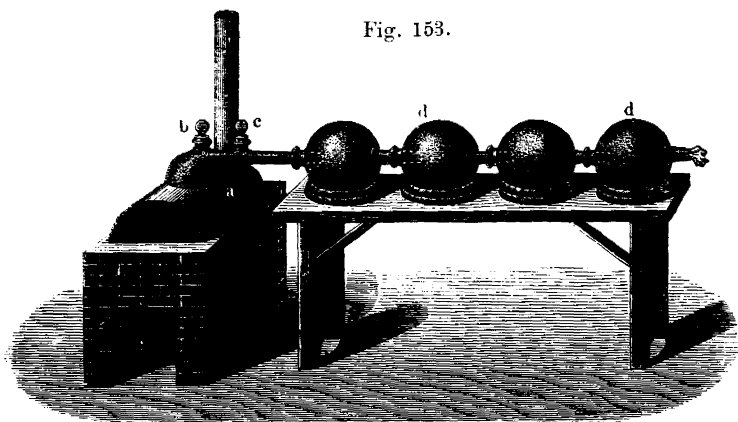
In den englischen Fabriken bedient man sich zum Austreiben der flüchtigen Schwefelverbindungen grosser offener Behälter, so dass die Gase ins Freie gehen, oder sie sind mit Holzdeckeln dicht geschlossen, aus denen man die Gase durch Thonröhren in einen hohen Kamin ableitet. Die Schwefelsäure von 1,7 specif. Gew. läuft aus den auf dem Deckel stehenden Flaschen durch einen Heber in die Mutterlauge. Nach beendeter Einwirkung der Schwefelsäure erhitzt man die Flüssigkeit so weit als es die vollständige Austreibung der flüchtigen Schwefelverbindungen erfordert, und lässt dann das Ganze vierzehn Stunden in Ruhe. Es sammelt sich eine unreine fursdicke Schaumdecke an der Oberfläche der Flüssig-

*) Jodkalium mit concentrirter Schwefelsäure übergossen entwickelt violette Joddämpfe, Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, während eine braune, eine Jodverbindung enthaltende Flüssigkeit bleibt (Deschamps).

keit, die $\frac{3}{4}$ ihres Gewichtes reinen Schwefel enthält, sorgfältig abgeschöpft und mit Vortheil zur Schwefelsäurefabrikation verwendet wird.

Die vom Schwefel klar abgezogene Flüssigkeit kommt nun zur Ab- Sublimation.
scheidung des Jods mit einem zweiten Antheil Schwefelsäure und Braunstein in die Sublimationsgefäße, die nicht überall von gleicher Einrichtung sind. In einigen Anstalten hat man in ein Sandbad eingesetzte walzenförmige Kessel von Blei *a*, Fig. 153. Diese stehen mittelst des Helms *b c* gewöhnlicher,
mit einer Reihe von Vorlagen *d, d...* aus Steinzeug in Verbindung,

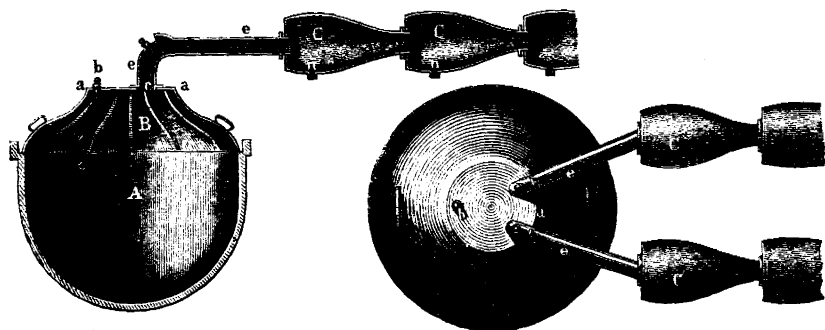
Fig. 153.



in denen sich das als Dampf entwickelte Jod in Krystallen absetzt. Man erwärmt die mit Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit auf ungefähr 60°C ., setzt dann allmählich den gemahlenen Braunstein durch den Tubulus des Helms zu und steigert dann die Temperatur allmählich bis auf etwa 100° .

In der Fabrik von Paterson sind die Sublimationsgefäße von der Paterson's
Form Fig. 143. *A* ist ein gusseiserner Kessel von $1\frac{2}{3}$ Meter Durch-
Apparat.

Fig. 154.



messer, 1500 Kilogr. schwer, mit dem gewölbten, dick aus Blei gegossenen Deckel *B*, von innen mit einem Gerippe aus eisernen mit Blei über-

Sublimation:
Paterson's
Apparat.

zogenen Stäben verstärkt. Im Scheitel des Bleideckels ist eine runde, $\frac{1}{2}$ Meter weite Oeffnung mit einer Thonplatte *a* bedeckt. Die Thonplatte ist mit drei Löchern versehen: das engere *b* mit Thonpfropf verschliessbar dient zum Eintragen des Braunsteins, die zwei weiteren *c, c* zum Einfügen der Röhren *e, e*, die den Joddampf in die in zwei Reihen angefügten Vorlagen *C, C, ...* führen. Diese Vorlagen sind von Thon, birnförmig, $\frac{1}{2}$ Meter lang und $\frac{1}{3}$ Meter weit, ineinander gesteckt und haben an der nach unten gekehrten Seite des Bauchs eine kleine Oeffnung *n* zum Abtropfen des verdichteten Wassers. Die hinterste Vorlage ist lose mit einem nassen Tuch verschlossen. Der Bleideckel ist mit römischem Cement, alle übrigen Theile mit Thon verkittet. Der Kessel ist mit freiem Feuer geheizt, welches, von einem verhältnissmässig kleinen Heerd ausgehend, nur den Boden bestreicht und auch diesen nur mittelbar, insofern der Kessel ringsum mit einem Mantel von Mauerwerk umgeben ist.

Der Gang der Arbeit ist derselbe wie bei dem vorigen Apparat. Ist die mit Schwefelsäure versetzte Mutterlauge durch ein mässiges Feuer vorgewärmt, so trägt man den Braunstein in kleinen Antheilen allmählich durch *b* ein; man bedarf für jede Beschickung des Kessels etwa 50 Kilogr. Nach 10 Stunden ist die Abscheidung des Jods beendet; man lässt das Feuer ausgehen und den Apparat über Nacht kalt stehen, wodurch sich die Joddämpfe vollständiger verdichten. Am nächsten Tag entleert man den Kessel, giebt ihm eine frische Beschickung, die man ebenfalls abtreibt u. s. f.; erst nach etwa vierzehn Tagen werden auch die Vorlagen ausgewechselt und entleert. Sie enthalten eine zwei Finger dicke Kruste von Jod in blättrigen Krystallen, im Betrage von zusammen 50 bis 75 Kilogr., die man in kleine eichene Versandtfässer von 50 Kilogr. Inhalt verpackt. — Es sind stets mehrere Sublimationsapparate vorhanden (bei Paterson fünf), weil sie sehr starker Abnutzung und Reparatur unterworfen sind. Bleideckel und Kessel müssen schon nach 4 Monaten ausgewechselt werden; der letzte hat dann oft nur noch sein halbes Gewicht.

Die hintersten Vorlagen enthalten nicht selten Jodecyan in weissen Nadeln. Neben dem Jod geht auch Brom in die Vorlagen über; es findet sich (nebst etwas Jod) in dem aus den Vorlagen abtropfenden Wasser wieder, welches man auffängt und in den Kessel zurückgiesst (Lunge, Krieg).

Französi-
sche Art.

In den französischen Fabriken giebt man die nach obiger Art mit Schwefelsäure gereinigte Mutterlauge in grosse Steinzeugflaschen zu 100 Liter Inhalt. Sie sind mit drei Hälsen versehen: einer zum Einleiten des Chlorgases, einer zur Ableitung des nicht aufgenommenen Chlors und ein dritter zum Umrühren des Inhalts. Das Einleiten des Chlors muss mehrere Tage fortgesetzt werden um aus 100 Liter Lauge alles Jod abzuscheiden. Es fällt aus der Flüssigkeit als ein schwarzer Niederschlag zu Boden, von wo man es von Zeit zu Zeit mit kleinen Krücken aushebt. Diese Methode hat das Schwierige, dass man auf der einen Seite das

Jod möglichst vollständig abscheiden und doch auf der anderen Seite jeden Ueberschuss von Chlor vermeiden soll, insofern dieser durch Chlorjod- und Chlorbrombildung Verlust verursacht. Man kann sich jedoch leicht aus der Beschaffenheit der Flüssigkeit in dem Zersetzungsgefäß über den Stand der Arbeit unterrichten: wird die Mutterlauge von zugesetztem Jodkalium schwarz gefällt, so ist Ueberschuss, bleibt sie klar, so ist kein Ueberschuss an Chlor vorhanden; bringt rauchende Salpetersäure einen schwarzen Niederschlag von Jod hervor, so ist nicht hinreichend Chlor durchgeleitet.

Das ausgefällte und ausgeschöpfte Jod bringt man zum Abtropfen und Auswaschen auf Steinzeugtrichter, presst es dann aus, um es so trocken wie möglich zu erhalten, und sublimirt es in Retorten von Steinzeug im Sandbad (bei Cournerie in Cherbourg in einem Bade von Salzlösung bei 107° siedend) in thönernen Vorlagen, wo es die krystallinische Form annimmt.

Als Vorschläge zur Abscheidung des Jods neben den üblichen beschriebenen Wegen sind noch folgende zu erwähnen:

Sonstige
Vorschläge
zur Jod-
gewinnung.

R. Wagner, Zersetzung der Jodüre der Mutterlauge durch Eisenchlorid im Kochen (z. B. $\text{JNa} + \text{Fe}_2\text{Cl}_3 = \text{ClNa} + 2\text{FeCl} + \text{J}$) und Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff. — Luchs, Behandlung des Mutterlauge-salzes mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure. — Paraf und Wanklyn, Behandlung der getrockneten Tange mit 3 Thln. Aetznatron und 1 Thl. Aetzkali auf von unten erwärmter Bleiplatte. Es entsteht ein Gemenge von oxalsauren und essigsauren Alkalien mit den Jodüren und Bromüren. Nach Abscheidung der essigsauren Salze soll die Oxalsäure als Kalksalz getrennt und die Mutterlauge auf Jod und Brom benutzt werden.

Man rechnet auf 1000 Gwthle. Tangasche nach dem gewöhnlichen Ausbeute-Verfahren nach

	Porteus.	A. W. Hofmann.
Jod	4 Gwthle.	—
Chlorkalium . . .	223 „	236 bis 280 Gwthle.
Schwefelsaures Kali	67 „	173 „
Kelpsalt	134 „	—

Die Angaben über die Ausbeute aus 1000 Gwthln. Tangasche schwanken sonst zwischen 11¼ Gwthln. (Payen) und 8 Gwthln. (die englischen Chemiker).

Es erzeugen jährlich die Fabriken von

	Paterson*) (Lunge)	Cournerie (R. Wagner)
Jod	35630 Kilogr.	6000 Kilogr.
Chlorkalium . . .	2500000 „	312000 „
Schwefelsaures Kali	1500000 „	93000 „
Kelpsalt	5000000 „	235000 „
Schwefel	100000 „	4800 „

*) Bei einer Verarbeitung von 10 bis 12 Mill. Kilogr. Kelp jährlich.

Die jährliche Erzeugung von Jod wird angegeben für Frankreich zu 55 600 Kilogr., für Grossbritannien zu 55 600 bis 64 600 Kilogr., wovon die Glasgower Anstalten allein neun Zehntel liefern.

Die Verarbeitung von Kelp und Varec hat übrigens durch die Eröffnung des Bergbaues auf Kalisalze in Stassfurt (S. 274) eine schwere Concurrenz erhalten, wodurch die Preise von Jod und Brom sehr gestiegen sind *).

Bromgewinnung.

In Schottland wird kein Brom aus dem Kelp abgeschieden, der unbedeutende Gehalt desselben, mit der dortigen Jodgewinnung nicht gut vereinbar, bringt keinen Gewinn. In Frankreich gewinnt man es aus den Mutterlaugen nach der Fällung des Jods mit Chlor, indem man diese mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt und die Bromdämpfe in Vorlagen verdichtet.

Im Seewasser überwiegt das Brom weit über das Jod; die Mutterlaugen des Meerwassers sind daher nach gehöriger Concentration der Bromide eine sehr geeignete Quelle für die Bromgewinnung. Ebenso die Mutterlaugen von vielen Salzsoolen. In Schönebeck schied man aus der Mutter-

*) Die Varec- und Kelpsorten sind nicht die einzigen Quellen, aus denen Jod gewonnen werden kann. So ist mehrfach auf den Chilialpeter aufmerksam gemacht worden (s. S. 120). In dem rohen Mineral wie es unmittelbar aus dem Boden gewonnen wird, fand Jacquelin 1,75 Proc. Jod. Bei weitem der grösste Theil desselben bleibt in den Mutterlaugen vom Ausrückens des Chilialpeters für den Handel; in einer solchen aus Lima fand Reichardt:

Jod	0,28
Chlor	6,31
Schwefelsäure	1,47
Natron	13,17
Bittererde	1,26
Wasser, gebundenes, Salpetersäure u. s. w. . .	20,10
Lösungswasser	57,41
	<hr/>
	100,00

d. i. $\frac{1}{2}$ Proc. Jod im trocknen Mutterlaugensalz. Der Chilialpeter für den Handel enthält nur Spuren von Jod. Beim Reinigen des käuflichen Chilialpeters concentriren sich diese Spuren so weit, dass nach L. Krafft in 1 Liter Mutterlange (aus 11 Kilogr. Salpeter) 6,5 Grm., also auf 1 Kilogr. Salpeter nahe 0,6 Grm. Jod enthalten sind. Diese Zahl ist sehr unwahrscheinlich, denn Grüneberg erhielt aus der Mutterlange von 1000 Kilogr. Salpeter nur 0,3 Grm. Jod.

Das Jod ist nach Grüneberg als Jodnatrium und -Magnesium, nach Jacquelin dagegen als Verbindungen der Jodsäure mit Natron, Kalk und Bittererde im Salpeter vorhanden. Jacquelin u. Favre gründeten darauf ein Verfahren, das Jod mit schwefliger Säure abzuscheiden ($\text{MO}, \text{JO}_5 + 5\text{SO}_2 = \text{MO}, \text{SO}_3 + 4\text{SO}_2 + \text{J}$).

In Chili soll ein Bleierz mit einem Jodgehalt von 10 Proc. (Chlorjodblei?) vorkommen, welches natürlich die reichste Jodquelle sein würde.

lauge den Rest des Kochsalzes, die Kalisalze (Doppelsalze: $\text{K}_2\text{O}, \text{SO}_3$ + MgO, SO_3 + $12\text{H}_2\text{O}$ und KCl + 2ClMg + $12\text{H}_2\text{O}$), Chlormagnesium und Chlorcalcium. Erhitzt man die Lauge alsdann mit Schwefelsäure auf eine Temperatur, die 126°C . nicht übersteigt, so geht nur Chlorwasserstoff weg, worauf man die schwefelsauren Salze auskrystallisiren lässt. Die dann bleibende letzte Mutterlauge dient zur Bromgewinnung durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure. Es geht anfangs viel Brom, dann eine schwärzlich-rothe Flüssigkeit über, die aus Bromoform (Formylsuperbromid) und einer Verbindung besteht, welche wahrscheinlich Einfach-Bromkohlenstoff ist. Diese Körper bilden sich durch Einwirkung des Broms auf organische, humusähnliche Substanzen der Mutterlauge (M. Hermann).

Aus Seewasser.

Seit Reichardt auf den Bromgehalt der Stassfurter Abraumsalze hingewiesen, hat man angefangen, die Mutterlaugen der Chlorkaliumfabrikation darauf auszubeuten. Die 35°B . starke Mutterlauge wird durch Erkalten von Chlorkalium befreit, weiter bis auf 40°B . concentrirt und dann Chlormagnesium (ClMg + $6\text{H}_2\text{O}$) auskrystallisiren lassen. Die zurückbleibende ölige gelbbraune Lauge enthält 0,3 bis 0,5 Brommagnesium im Durchschnitt und wird in einem Chlorentwicklungsapparate von Sandstein (S. 503) destillirt, das Destillat in Glasretorten rectificirt.

Aus Stassfurter Salzen.

Ammoniaksalze.

Unter den Ammoniaksalzen ist der Salmiak am frühesten bekannt gewesen. Er wurde in Aegypten und einigen Gegenden Asiens künstlich gewonnen und von da nach Europa gebracht, etwa vom VII. Jahrhundert ab. Er ist zuerst mit Bestimmtheit von Geber (VIII. Jahrhundert) erwähnt. Die ursprüngliche Benennung dieses Salzes „sal armenicum“ ging nach dem XIII. Jahrhundert zuerst in „sal armoniacum“ über und verschmolz endlich mit der schon bei den Alten häufig vorkommenden Bezeichnung „sal ammoniacum“, worunter diese das Stein- oder Kochsalz verstanden. Gegen Ende des XVII. Jahrhunderts tritt die aus sal ammoniacum zusammengesetzte Benennung „Salmiak“ auf.

Geschichte.

In Aegypten diente der Russ des dort als Brennmaterial verwendeten Kameelmistes zur Bereitung des Salmiaks. Geber lehrt seine Darstellung aus Urin. Um die Mitte des XVIII. Jahrhunderts entstanden die ersten Fabriken in Schottland, Deutschland und Frankreich für Salmiak aus diesem Rohmaterial. Nachdem man im XIII. Jahrhundert gelernt, das flüchtige Alkali aus dem Salmiak abzuscheiden, entwickelte sich allmählich die Unterscheidung des kohlen sauren von dem ätzenden Ammoniak, sowie die Kenntniss anderer Ammoniaksalze, namentlich des schwefelsauren (Sal ammoniacum secretum Glauberi).

Bekanntlich besteht in der Natur ein Kreislauf des Ammoniaks in Allgemein

der Art, dass dieses aus der Atmosphäre durch unmittelbare Aufsaugung und die wässerigen Niederschläge in den Boden, aus dem Boden in die pflanzlichen Organismen und durch deren Vermittlung in die thierischen Organismen übergeht. In den Organismen beiderlei Art entstehen daraus stickstoffhaltige Körper einer hohen Ordnung und in reichlicher Menge, aus deren Zerstörung durch Verwesung, trockne Destillation oder Verbrennung, der Stickstoff als seine stabilste Verbindung, als Ammoniak, wieder hervorgeht und in die Atmosphäre zurückkehrt. In diesem Kreislauf ist der Pflanzen- und Thierorganismus die Stufe, an welche sich die Gewinnung der Ammoniaksalze im Wesentlichen knüpft. Das Rohmaterial sind entweder Producte des Organismus oder daraus abstammende Stoffe. Die thierischen Ausscheidungen (wie der Urin), die trockne Destillation thierischer Stoffe (wie der Knochen, der Lederabfälle und des Horns), vor Allem aber die trockne Zersetzung der Steinkohle in den Gasanstalten sind die vornehmsten Quellen zur Gewinnung der Ammoniaksalze. Von sehr untergeordneter Bedeutung im Vergleich damit ist die Anwendung des als Nebenproduct bei einigen technischen Processen entwickelten Ammoniaks (der Borax-, der Aetznatronfabriken etc.); oder der natürlich vorkommenden Ammoniaksalze (als vulkanisches Product, in Guanolagern); oder endlich der Zersetzungsproducte des Salpeters (salpetrige Dämpfe der Schwefelsäurekammern). Mehrere dieser letzteren Quellen sind nur vorschlagsweise oder versuchsweise empfohlen, wie dies auch namentlich von der Gewinnung der Ammoniaksalze direct aus dem freien Stickstoff der atmosphärischen Luft gilt.

Quelle der
Ammoniak-
gewinnung.

Aus Steinkohlen.

Ammoniak
beim Ver-
brennen der
Kohle.

Wie in dem Abschnitt über die Brennstoffe (I. 1, S. 204 ff.) nachgewiesen ist, führen die Steinkohlen einen Gehalt an Stickstoff, der von Bruchtheilen eines Procents bis zwei Procent wechselt und im Mittel auf 0,8 Procent zu setzen ist. Bei der Zersetzung der Steinkohle durch Verbrennung oder trockne Destillation bildet dieser Stickstoff Ammoniak.

Mit dem gegenwärtigen Verbrauch von Steinkohlen zu Heizungszwecken ist die Menge des Ammoniaks, die dabei entwickelt wird, ungeheuer. Der mittlere Stickstoffgehalt (0,8 Proc.) entspricht ziemlich genau 1 Proc. Ammoniak und der jährliche Verbrauch des Zollvereins z. B. (etwa 350 Mill. Ctr.) an Steinkohle daher $3\frac{1}{2}$ Mill. Ctr. Ammoniak; ebenso der jährliche Kohlenverbrauch von Grossbritannien (etwa 2000 Mill. Ctr.) 20 Mill. Ctr. Ammoniak, ein Mehrfaches von dem gesammten Bedarf der Industrie! Dazu kommt noch, dass bei der Verbrennung der Steinkohlen unter Umständen auch Ammoniak in nachweisbarer Menge aus dem Stickstoff der Luft gebildet wird, wenn dieser mit Wasserdampf über das glühende Brennmaterial streicht.

Mit Recht haben daher verschiedene Gelehrte, namentlich R. Wagner, auf den grossen Werth dieses Nebenproductes aller Steinkohlen-

heizung aufmerksam gemacht (der als Salmiak gewonnen bei den gegenwärtigen Preisen dieses Salzes sich auf etwa 60 Mill. Thaler jährlich für den Zollverein belaufen würde) und auf seine Gewinnung hingewiesen. Hierher gehören die Vorschläge, das Ammoniak aus dem Rauch durch passende Feuerungsanlagen mittelst billiger schwefelsaurer Salze (Gyps, verwittertem Schwefelkies), mittelst der Rückstände der Chlorentwicklung, S. 503, oder vermittelt Mineralsäuren (Schwefel-, Salzsäure) zu verdichten. Ebenso die Vorschläge, den Kohlen vor dem Verbrennen billig zu beschaffende Chlorüre, wie Kochsalz, chlormagnesiumhaltige Mutterlauge u. s. w., zuzusetzen, so dass das Ammoniak sofort als Salmiak aufgefangen werden kann.

Abgesehen davon, dass bei der Verbrennung Ammoniak je nach den Umständen ebensowohl zersetzt (zu cyanwasserstoffsäurem Ammoniak und Stickstoff) als gebildet werden kann und der Preis des Products bei so massenhafter Gewinnung bedeutend herabgedrückt würde, ist die Verdichtung eines in Massen von Verbrennungsgasen enthaltenen Dampfes immer schwierig, unvollständig und nur mit sehr umfassenden Zurüstungen ausführbar, die sich in der Regel mit dem Heizungszweck schlecht vereinigen lassen. Bis jetzt hat daher die an sich so reiche Quelle der Steinkohlenfeuerung keinen erheblichen Beitrag zur Gewinnung der Ammoniaksalze geliefert.

Wenn Verbrennung der Steinkohlen in den Feuerungen eine wenig günstige Gelegenheit für die Ammoniakgewinnung ist, so bietet die trockne Destillation zum Behuf der Leuchtgasgewinnung eine um so ausgezeichnetere; dazu kommt, dass die Verdichtung der Ammoniakverbindungen in diesem Process, der ganz in geschlossenen Gefässen verläuft, verhältnissmässig leicht und ohnehin schon der Gewinnung des Leuchtgases wegen unerlässlich ist.

Ammoniak
der Gas-
anstalten.

Um 1 Mill. Cbkf. engl. Gas zu erzeugen, sind durchschnittlich 90000 Kilogr. Steinkohle erforderlich, deren Stickstoff zu 0,8 Proc. im Mittel 900 Kilogr. Ammoniak, oder 2800 Kilogr. Salmiak entsprechen. Darnach ist die bedeutende Ergiebigkeit der Gasanstalten an Ammoniak und dessen Salzen zu ermassen. Wie im Abschnitt über Gasbeleuchtung dargethan worden, tritt dies bei der Destillation der Steinkohlen vorzugsweise als anderthalbkohlensaures, aber auch als Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium und in noch geringerer Menge als Schwefelkohlenstoff- und Cyanverbindung auf, welche theils dem wässerigen Theil der flüssigen Producte, dem sogenannten „Theerwasser“, beigemischt sind, wie dieses in den Vorlagen und Kühlern erhalten wird, theils aber auch in dem gekühlten Gas verbleiben und diesem bei der weiteren Reinigung, namentlich beim Waschen entzogen werden. — Eine einzige Gasanstalt in London verbraucht 1100000 Ctr. Gaskohle, woraus 22500 Ctr. Theerwasser erfolgen, so dass die Gaswerke Londons zusammen aus 18½ Mill. Ctr. Gaskohle 370000 Ctr. Theerwasser erzeugen.

Der Gebrauch der Waschapparate ist mehr und mehr durch die

Ammoniak
der Gas-
anstalten.

Scrubber in den Hintergrund gedrängt worden. Die Scrubber sind am gewöhnlichsten die I. 1, S. 574 abgebildeten, in denen das ammoniakhaltige Gas einem über eine Kokesäule rinnenden Wasserstrom entgegengieht. Besser für Ammoniakgewinnung ist die Einrichtung der Laming'schen Scrubber ohne Kokes: das Gas streicht durch eine Anzahl flacher übereinander liegende Becken mit Wasser. Das Wasser geht vom obersten in den nächsttieferen u. s. f., das Gas in umgekehrter Richtung und wird möglichst grosser Berührungsfläche wegen in jedem Becken mittelst einer siebartig gelochten Fläche in zahllose Blasen zertheilt. Der Laming'sche Scrubber gewährt auf diese Art bei methodischer Auswaschung eine recht vollständige Entziehung des Ammoniaks aus dem Gas. Allerdings ist diese Wirkung abhängig von einer sehr reichlichen Speisung mit Wasser; dadurch werden aber dem Leuchtgas wirksame Bestandtheile entzogen, während man die Lösungen der Ammoniakverbindungen nur in sehr verdünntem Zustande enthält*). — Zweckmässiger in der Beziehung ist die an einigen Gaswerken, namentlich in England übliche Speisung der Scrubber mit verdünnter Schwefelsäure. Früher liess man das Gas durch eiserne, mit solcher Schwefelsäure gefüllte Waschapparate gehen. Die verdünnte Säure nimmt Ammoniak auf bis zur vollkommenen Sättigung und da dies durch die chemische Anziehung und nicht durch bloss physikalische Aufsaugung durch das Wasser geschieht, so erfolgen sehr concentrirte Lösungen des Ammoniaksalzes. — Nach Mallet's Patent, u. a. zu St. Quentin in Frankreich in Uebung, leitet man das Leuchtgas durch die Rückstände von der Chlorentwicklung und erhält so, neben einem Niederschlag von kohlen saurem Mangan und Schwefelmangan, eine Lösung von salzsaurem Ammoniak. Ebenso wie beim Waschen und der Behandlung in Scrubbern, wird auch bei der Reinigung des Gases im engeren Sinn Ammoniak gewonnen. Nach der Methode von Sugden und Marriot geschieht dies durch ein besonderes Mittel, welches sie dadurch gewinnen, dass sie Sägespäne mit Schwefelsäure von 43° B. tränken, das feuchte Gemenge einer Temperatur von 120°C. aussetzen, bis es in eine schwarze, kohlige, poröse Masse verwandelt ist, in welcher die Säure aufgesaugt bleibt. Diese Masse wird dann dem Leuchtgas in Trockenreinigern dargeboten. Sie enthält im gesättigten Zustande ihr halbes Gewicht Ammoniaksalz. — Auch die Laming'sche Masse (I, 1; 579) hält durch ihren Gehalt an schwefelsaurem Kalk Ammoniak als schwefelsaures Salz zurück. Bei der Regeneration entwickelt es sich daraus in reichlicher Menge als kohlen saures Ammoniak, welches sich mittelst Durchleiten der zur Regeneration zugeführten Luft durch verdünnte Schwefelsäure auffangen lässt. In den Chartered Gas Works zu

*) Der von Palmer vorgeschlagene Weg, das Leuchtgas mit Wasserdampf zu mischen und durch Abkühlung dies mit den Ammoniakverbindungen abzuscheiden, leidet an der Schwierigkeit, dass diese Verdichtung zur Erreichung des Zweckes eine sehr vollkommene sein muss.

London, wo man die 18füssigen Reiniger mit 16 tons Laming'scher Masse beschickt, geben diese so viel Ammoniak, als zur Sättigung von 1 ton Schwefelsäure erforderlich (Evans). — Wo man den schwefelsauren Kalk als Gypspulver, zerstoßenen Gypsmörtel u. dergl., mit oder ohne Kohlenlöschke zum Reinigen des Gases anwendet, setzt sich das kohlen-saure Ammoniak mit dem schwefelsauren Kalk um, indem sich kohlen-saurer Kalk und schwefelsaures Ammoniak bildet, welches letztere zurückgehalten wird. Die Einwirkung des schwefelsauren Kalks ist etwas träge und zur vollständigen Erschöpfung des Gases jedenfalls mehrere hintereinander aufgestellte Apparate erforderlich.

Im Ganzen geschieht nach dem Obigen die Aufsammlung des Ammoniaks entweder durch Wasser, oder durch Mineralsäuren, besonders durch Schwefelsäure, oder endlich durch deren Salze. Im ersten Fall erhält man durch unmittelbare Verdichtung der flüchtigen Destillationsproducte das Theerwasser, oder durch Waschen Ammoniaklösung, die mit jenem vereinigt das Rohproduct zur Fabrikation der Ammoniaksalze aus den Gasanstalten bilden. Im anderen Falle erhält man ein Product höherer Ordnung, nämlich Schwefel- und salzsaures Ammoniak in mehr oder weniger rohem Zustande.

Wie bei der Gasfabrikation aus Steinkohle, so erhält man auch bei der trockenen Destillation von Stoffen thierischer Abkunft — namentlich der Horn-, Leder- und Wollenabfälle zum Behuf der Blutlaugensalzfabrikation, sowie der Knochen in den Knochenkohlenfabriken — durch Verdichtung der flüchtigen Producte neben einer theerartigen auch eine wässrige ammoniakalische Flüssigkeit, die hauptsächlich kohlen-saures Ammoniak enthält, der *Spiritus Cornu Cervi* der Pharmaceuten. Da der Stickstoffgehalt der genannten Substanzen bedeutend höher ist als bei der Steinkohle, und sich bei den Knochen auf 5 Proc., im Leder auf 9 Proc., im Horn und der Wolle auf 13 bis 16 Proc. beläuft, so geben sie auch ein weit reicheres Theerwasser von 13 bis 15° B. Die Sammlung und Verwendung dieser Theerwasser ist übrigens keineswegs allgemein im Gang, sie unterbleibt vielmehr in der Regel.

Knochen,
Horn u. s. w.

Der durch Umsetzung der Organe und ihres Bestandes verbrauchte Stoff wird bekanntlich aus dem arteriellen Blut durch die Nieren abgeschieden und in Gestalt einer eigenthümlichen Flüssigkeit, als Harn, durch die Harnblase entfernt. Die Menge der im Harn aufgelösten Stoffe wechselt natürlich sehr mit den Lebensbedingungen, mit der Menge des in den Körper eingeführten Wassers, mit dem Gang der Hautausdünstung u. s. w. Der Menschenharn hinterlässt unter mittleren Umständen 7 bis 8 Proc. Trockenrückstand; davon kommen etwa 2 Proc. auf die unverbrennlichen und 5 bis 6 Proc. auf die organischen Substanzen. Die ersteren sind die Chlorüre und die schwefelsauren Salze von Kalium und Natrium, phosphorsaures Natron, phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Bittererde, neben geringen Mengen von Kieselerde und Eisen. Unter den organischen Verbindungen sind: der Harnstoff (Carb-

Der Harn.

Der Harn.

amid = $\text{CH}_4 \text{N}_2 \text{O}$) und die Harnsäure ($\text{C}_5 \text{H}_4 \text{N}_4 \text{O}_3$) die wesentlichsten; dazu kommen noch Kreatinin*), häufig Bernsteinsäure, Spuren von Hippursäure**), zuweilen Xanthin***) und andere organische Substanzen bis jetzt unbestimmter Natur, darunter beigemengter Blasenschleim. Das specifische Gewicht des Menschenharns wechselt zwischen 1,005 und 1,030; im normalen Menschenharn ist es etwa 1,020; er ist von saurer Reaction und enthält 2,5 bis 3,2 Proc. Harnstoff neben etwa 0,1 Proc. Harnsäure und ebensoviel Kreatinin. Beim Stehen an der Luft ändert sich allmählich die chemische Reaction unter Auftreten verschiedener Ausscheidungen. Die anfangs unter Abscheidung von Harnsäure auch wohl oxalsaurem Kalk in mikroskopischen Krystallen zunehmende saure Reaction geht nach und nach in eine neutrale und zuletzt in eine alkalische über. Damit tritt aber die faulige Zersetzung mit üblem Geruch ein, wobei sich Krystalle von phosphorsaurem Bittererde-Ammoniak ausscheiden und der Harnstoff unter Aufnahme von Wasser in kohlen-saures Ammoniak umsetzt, welches in der faulenden Flüssigkeit gelöst bleibt.

Wenn man bedenkt, dass ein erwachsener Mann in 24 Stunden im Harn 22 bis 36 Grm. Harnstoff (entsprechend 13 bis 22 Grm. Stickstoff oder 16 bis 27 Grm. Ammoniak oder 49 bis 84 Grm. Chlorammonium) abscheidet, so begreift man, dass der Harn grösserer Städte gesammelt eine weitere ungemein reiche Quelle von Ammoniak und Ammoniaksalzen vorstellt. In der That würden eine Million Einwohner einer Stadt im Harnstoff allein jährlich eine Stickstoffmenge entsprechend 100000 Ctr. Ammoniak oder 380000 Ctr. Salmiak liefern! Es hat freilich diese Quelle in der Wirklichkeit bei weitem nicht den Werth, den man auf den ersten Blick zu erwarten geneigt ist, insofern der Harn zum bei weitem grössten Theil nicht gesammelt, sondern zerstreut und durch die Reinigungskanäle unbenutzt abgeleitet, der wirklich gesammelte Theil aber in den öffentlichen Aborten der Reinlichkeit wegen stark mit Wasser verdünnt wird. Normaler Harn sollte (nur nach seinem Gehalt an dem Harnstoff berechnet) in 1000 Thln. 15 bis 19 Thle. Stickstoff enthalten, während der Harn eines Pariser Pissoirs z. B. nur 7 Thle. Stickstoff gab; ebenso sollten 100 Thle. Harn 1,8 bis 2,3 Thle. Ammoniak geben; man erhält nur 1 Gwthl. (A. Müller). — Aus diesen Gründen wird der Harn zur Fabrikation von Ammoniak und dessen Salzen nur in beschränktem Mass zugezogen. Dies geschieht unter andern zu Paris, wo der Kloakeninhalt zunächst nach Vilette geschafft und von da durch eine weite Röhrenfahrt von einigen Kilometer Länge in die grossen im Gehölz von Bondy angelegten Becken gepumpt wird. In diesen Becken setzen sich die festeren Theile zu Boden, die später zu Kunstdünger (poudrette) ver-

*) Zersetzungsproduct des im Saft der Muskeln etc. enthaltenen Kreatins.

**) Hauptbestandtheil des Harns der Grasfresser; Zusammensetzung = $\text{C}_9 \text{H}_9 \text{N O}_5$.

***) = $\text{C}_5 \text{H}_4 \text{N}_4 \text{O}_2$, auch hornige Säure genannt, Bestandtheil des Muskelfleisches, verschiedener Drüsen etc.

wandelt werden und scheiden sich von der darüber stehenden Flüssigkeit, die man in andere Behälter abzieht, wo sie vollends der Fäulniss unterliegt, sich zersetzt, und nach Ablauf einiger Wochen allen Stickstoff als kohlen-saures Ammoniak enthält. Diese Flüssigkeit, wesentlich gefaulter Harn, ist es nun, die man unter dem Namen „Eaux vannes“ zur Fabrikation von Ammoniaksalzen verwendet.

Eaux
vannes.

Die im Vorstehenden beschriebenen Rohstoffe sind diejenigen, von denen die Fabrikation der Ammoniaksalze im Grossen ausgeht. In erster Linie steht das Theerwasser der Gasfabriken. Die ammoniakalischen Producte von technischer Bedeutung, die daraus dargestellt werden, sind der Salmiak, das schwefelsaure Ammoniak, das kohlen-saure Ammoniak und der Salmiakgeist.

Es ist zweckmässig und an vielen Orten üblich, die als Rohproduct erhaltenen ammoniakalischen Flüssigkeiten zur Ersparniss an Transport gleich am Ursprungsort zu concentriren. Gemeiniglich ist mit dieser Concentration zugleich eine Sättigung des Ammoniaks mit Salzsäure oder Schwefelsäure verbunden, die somit Halbproducte oder rohe Lösungen der Salze des Ammoniaks mit diesen Säuren liefert.

Das Theerwasser der Gasanstalten gehört zwar unter die reichhaltigsten Rohmaterialien der Fabrikation von Ammoniaksalzen — 20 Liter geben durchschnittlich 1 Kilogr. schwefelsaures Ammoniak — aber sie liefern durch die gewöhnliche Behandlung doch immerhin sehr verdünnte Lösungen, die durch Transport oder durch Verdampfung grosser Massen von Wasser kostspielig werden. Man pflegt deshalb neuerdings, von der Flüchtigkeit des ätzenden und kohlen-sauren Ammoniaks Gebrauch machend, die Gaswasser durch Destillation und zwar mittelst desjenigen Kunstgriffs zu verstärken und anzureichern, der in den Branntweinfabriken unter dem Namen „Rectification“ bekannt ist. Erhitzt man eine derartige ammoniakhaltige Flüssigkeit zum Sieden, so entweicht ein Dampf, der reichhaltiger ist an Ammoniak, als diese Flüssigkeit; leitet man diesen Dampf in ein anderes Gefäss mit Ammoniakflüssigkeit, so wird diese, dadurch zum Sieden gebracht, einen Dampf zweiter Ordnung liefern, der noch reicher ist als der erste; ein drittes Gefäss wird ebenso einen Dampf dritter Ordnung liefern u. s. f. Die Verdichtung des letzten Dampfes giebt natürlich ein Destillat von weit höherem Gehalt als die anfängliche Flüssigkeit. Die bekannteste Vorrichtung zu diesem Zweck ist die in Frankreich viel gebrauchte von Mallet, Fig. 155 (a. f. S.)

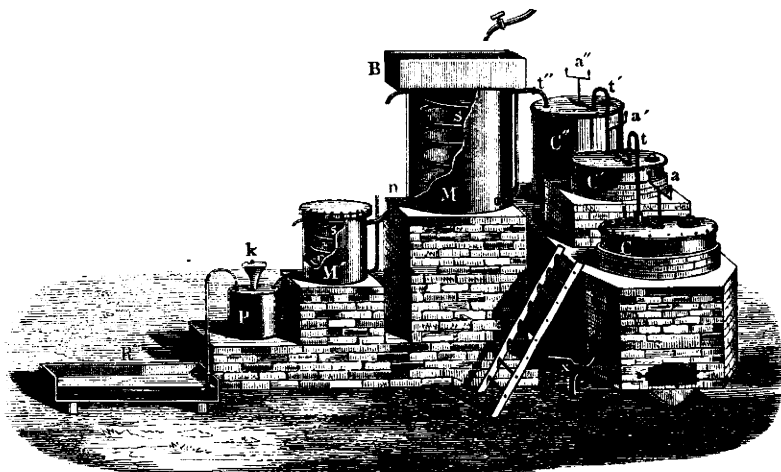
Destillation;
nach Mallet.

Drei gusseiserne Blasen C C' C'' von 800 Liter sind stufenförmig so aufgestellt, dass der Inhalt der obersten in die mittlere, der mittleren in die unterste übergezogen und aus dieser durch den Hahn x abgelassen werden kann. Die unterste Blase ist mit einem Feuerheerd versehen, dessen abgängiges Feuer noch die mittlere heizt, die obere Blase ist ohne Heizung. Die drei Blasen sind mittelst der Röhren t und t' so in Verbindung, dass der Dampf der untersten Blase C in die mittlere C' , der der mittleren in die obere Blase C'' tritt. Der Dampf dieser letzteren entweicht

Destillation;
nach Mallet.

durch das Rohr t'' nach dem Verdichtungsapparat. Jede Blase ist endlich mit einem Mannloch und einem Rührer a , a' , a'' ausgestattet. Der

Fig. 155.



Verdichtungsapparat besteht aus dem Kühlfass M mit dem Schlangenrohr S , dem Kühlfass M' mit dem Schlangenrohr S' , der dreihalsigen Vorlage P mit dem Trichter k , endlich dem flachen Gefäss R zur Aufnahme des Ammoniaks. Die Kühlflüssigkeit läuft in die beiden Kühlfässer von oben ab und von unten aus dem Kasten B ein. Als Kühlflüssigkeit dient das zu destillirende Theerwasser, die Kühlfässer mithin zugleich als Vorwärmer. Beim Beginn der Destillation trägt man in die Blase C'' so viel gelöschten Kalk als erforderlich um das Ammoniak des Gaswassers als Aetzammoniak frei zu machen. Dies geht dann mit den zuerst entwickelten Dämpfen aus der Blase C nach C' ab; ist die Blase C abgetrieben, so lässt man die vom Ammoniak befreite Flüssigkeit durch x ab, den Inhalt von C' nach C , den von C'' nach C' und giebt der obersten Blase C'' eine frische Beschickung von vorgewärmtem Theerwasser mittelst Ueberpumpen aus den Kühlfässern M und M' die man aus B wieder nachfüllt. So geht die Destillation ohne Unterbrechung fort; man hat lediglich durch fleissige Handhabung der Rührer Sorge zu tragen, dass der in die Blase C'' eingetragene Kalk in der Flüssigkeit zertheilt bleibt und in die Blasen C' und C regelmässig mit überfließt.

Die dreimal verstärkten ammoniakalischen Dämpfe in den Schlangenhöhlen M und M' abgekühlt gehen zunächst durch die mit etwas gelöschtem Kalk beschickte Vorlage P . Dieser Kalk, den man von Zeit zu Zeit erneuert, dient dazu, die letzten Antheile von kohlensaurem Ammoniak, die etwa mit übergegangen, zu zersetzen. Es entweicht daher aus

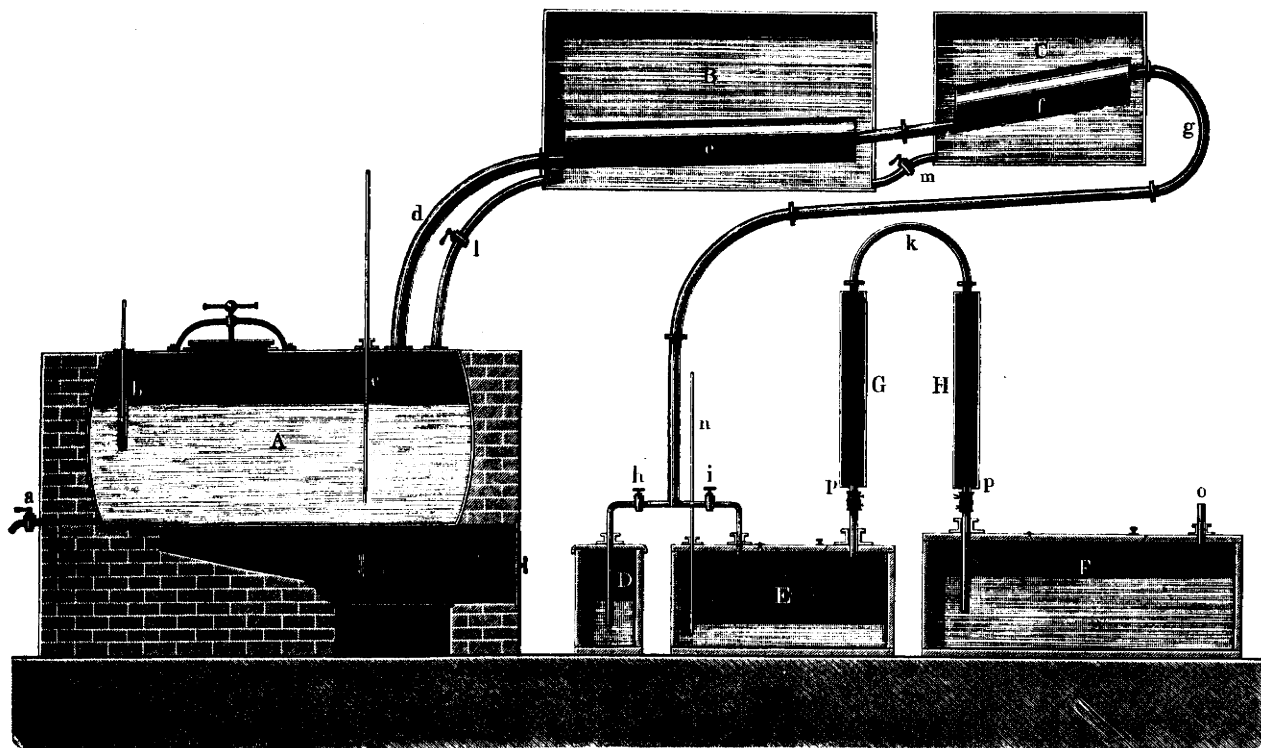
P lediglich Aetzammoniak, welches in der Pfanne *R* von der dort vorge-
 schlagenen Salz- oder Schwefelsäure verschluckt wird und damit eine
 ziemlich gesättigte Lösung des entsprechenden Ammoniaksalzes bildet.

Destillation
 nach Rose

Der Apparat von Mallet lässt die übelriechenden in dem Gaswasser enthaltenen Stoffe unberücksichtigt, obwohl die Entwicklung derselben in der Nähe der Gasanstalten, also am Rande der Städte nur allzuleicht Anstoss erregt und man in der Regel nur zwischen beengenden Polizeimassregeln oder weitem Transport des Gaswassers die Wahl hat. In dieser Beziehung hat der von A. Rose in Schöningen angegebene Apparat den Vorzug; er empfiehlt sich ausserdem durch Einfachheit und Zweckmässigkeit. Wie der Mallet'sche auf Kunstgriff der „Rectification“, so beruht der Rose'sche Apparat auf der „Dephlegmation“, d. h. der Verstärkung der ammoniakalischen Dämpfe durch theilweise Verdichtung. Trifft ein aus Wasser und Ammoniak gemischter Dampf eine Fläche, deren Temperatur ihm weder möglich macht sich völlig niederschlagen noch völlig unverdichtet zu bleiben, so schlägt sich vorzugsweise der weniger flüchtige Körper, also Wasser nieder, während der flüchtigere Körper vorzugsweise unverdichtet bleibt: der ursprüngliche Dampf wird mit anderen Worten zerlegt in eine sehr wässrige Flüssigkeit (Phlegma) und in einen an Ammoniak viel reicheren Dampf, die sich leicht von einander trennen lassen. — Mit Mallet's Apparat hat der Rose'sche gemein, dass das Theerwasser mit Kalkzusatz, also nur Aetzammoniak überdestillirt wird; er unterscheidet sich wieder darin, dass dieses nur nebenbei durch Säure, der Hauptsache nach aber durch Wasser zu Salmiakgeist aufgenommen wird. Nach dieser Vorbemerkung wird das Einzelne aus der Abbildung Fig. 156 (a. f. S.) leicht zu verstehen sein.

A ist der Dampfkessel zur Aufnahme des mit Kalk gemischten Theerwassers; *a* der Hahn zum Entleeren, *b* ein Thermometer in einer Hülse mit Messingfeile, *c* ein Sicherheitsrohr. Die aus *A* entwickelten Dämpfe steigen in dem Dampfrohr *d* nach den ebenfalls mit Gaswasser gefüllten Gefässen *B* und *C* empor, die zugleich als Kühler und Vorwärmer dienen. In *B* und *C* bildet das Dampfrohr die erweiterten Stücke *e* und *f*, in welchen die Dephlegmation stattfindet; sie sind dergestalt angebracht und geneigt, dass die ammoniakarme wässrige Flüssigkeit, die sich darin niederschlägt, stets in den Kessel *A* zurückfliesst. Der unverdichtet gebliebene ammoniakreiche Theil der Dämpfe verfolgt seinen Weg durch das Rohr *g* abwärts. Da wo sich dieses theilt können die Dämpfe entweder durch den Hahn *h* in das Gefäss *D* mit der vorge schlagenen Säure, oder durch den Hahn *i* in die mit reinem Wasser gefüllten Vorlagen *E* und *F*, die ebenfalls mit einem Sicherheitsrohr *n* und mit den Gasfiltern *G* und *H* an dem Röhrenjoch *p k p* versehen sind. Diese Gasfilter, von denen man mehrere Paare zum Auswechseln vorrätig hat, sind mit frisch ausgeglühter Holzkohle gefüllte Kapseln von

Fig. 156.



Weissblech. Beim Durchgang der Dämpfe durch die Kohle hält diese Destillation ; die riechenden Theile, namentlich die theerigen Stoffe zurück.

Im Lauf der Destillation werden die Ammoniakdämpfe nur alsdann durch den Hahn *h* in das Gefäss *D* mit Säure gelassen, wenn die Gasfilter ausgewechselt werden müssen. Es ist dies während der Destillation einer Beschickung von *A* viermal nöthig; da nun der Siedepunkt der Flüssigkeit in *A* fortwährend steigt in dem Mass als ihr Ammoniakgehalt sinkt, so entsprechen den Zeitabschnitten, in welchen die Kohlenfilter zu wechseln sind, auch bestimmte Siedepunkte der Flüssigkeit in *A*. Erfahrungsmässig sind nun die Anzeigen des Thermometers *b*, bei denen man wechseln muss, nacheinander 94°, 96°, 98° und 100°. Wenn der Siedepunkt der Flüssigkeit in *A*, welche nicht blosses Wasser ist und nicht unter einfachem Luftdruck steht, 102° C. überstiegen hat, so kann man sicher sein, dass alles Ammoniak ausgetrieben und die Zeit zur Umfüllung und neuen Beschickung von *A* gekommen ist. Man entleert alsdann die rückständige Flüssigkeit durch den Hahn *a*, lässt den Inhalt der Vorwärmer *B* und *C* durch *l* und *m* nach *A* fliessen und giebt jenen frische Füllung mit Gaswasser. Während der Arbeit steigt die Temperatur im Vorwärmer *B* auf 85°, im Vorwärmer *C* auf 25° bis 30°. — Der Inhalt der Vorlage *E* empfängt, wie man sieht, keinen durch die Kohlenfilter gereinigten Dampf; dies ist nur bei der Vorlage *F* der Fall. Je nach der Menge Wasser, die man darin vorschlägt, erhält man flüssiges Ammoniak von 0,910 bis 0,920 specif. Gew.

Ganz in demselben Sinn wie Mallet für die Gaswasser bedient sich nach
Figuera. Figuera eines Destillirapparats zur Verstärkung und Sättigung der Eaux Vannes. Er unterscheidet sich von jenen zunächst darin, dass man keinen Kalk zusetzt, sondern das Ammoniak als kohlen-saures mit den Dämpfen nach zweimaliger Verstärkung in die Säure treibt. Da ferner der faule Urin beim Kochen stark schäumt und dadurch leicht übersteigt und Unordnungen verursacht, so sind zwischen die einzelnen Blasen kleinere Kufen eingeschaltet, in welchen sich der mitgerissene Schaum absetzt. Es geben 100 Liter Eaux Vannes etwa 1 Kilogr. schwefelsaures Ammoniak; die Anstalt zu Bondy erzeugt in 11 grossen Apparaten täglich aus 250000 bis 300000 Liter Urinwasser 2500 Kilogr.

Salmiak.

Die fabrikmässige Gewinnung des Salmiaks aus dem Theerwasser der Gasanstalten wird im grössten Massstab in England und Schottland betrieben. Als Beispiel des dortigen Verfahrens mag die Fabrik von Kurtz, Cropper und Comp. in Liverpool dienen.

Diese Fabrik steht mit zwei Gasanstalten in Verbindung und zwar -- zur Erleichterung der für so verdünnte Flüssigkeiten wie das Theerwasser kostspieligen Fracht -- mittelst schiffbarer Kanäle, auf welchen Boote von Eisenblech gehen mit Abtheilungen von bekanntem Raum-

Salmiak-
gewinnung;
in England.

inhalt. Aus diesen Booten hebt man das angelangte Theerwasser mit-
telst Schläuchen in einen grossen Vorrathsbehälter von 4 bis 5 Millionen
Liter Inhalt zur weiteren Verarbeitung.

Die erste Arbeit ist die Sättigung des Theerwassers mit Salzsäure.
Man pumpt die in Arbeit zu nehmende Menge aus der Cisterne in einen
grossen Bottich von 60000 bis 80000 Liter Inhalt bei 7 bis 8 Meter
Höhe und fügt concentrirte Salzsäure hinzu, wie sie die Sodafabriken
im Handel liefern. Auf 100 Gwthle. Theerwasser rechnet man 10 bis
15 Gwthle. Salzsäure je nach der Stärke der einen oder anderen Flüs-
sigkeit, im Allgemeinen soviel, dass die Flüssigkeit mit Lackmuspapier
geprüft eben schwach sauer reagirt. Während des Zusatzes der Säure
wird der Inhalt des Bottichs durch einen mechanischen Rührapparat in
stetiger Bewegung erhalten, so dass die Säure und das Theerwasser sich
gleichförmig mischen. Die in England üblichen Säureflaschen von Gutta-
percha (S. 400) erweisen sich bei dieser Arbeit im Vergleich mit den
Glasballons als vorzüglich bequem und leicht zu handhaben.

Die Salzsäure scheidet einerseits die Säuren ab, mit denen das Am-
moniak im Theerwasser verbunden ist, namentlich also Kohlensäure und
Schwefelwasserstoff, die sich mit anderen übelriechenden Gasen und Däm-
pfen entwickeln; andererseits einen Theil der Theeröle u. s. w., die durch
Vermittlung des Ammoniakgehaltes und der alkalischen Reaction gelöst
waren. Der durchdringende üble Geruch und die schädliche Natur der
Gase macht es unzulässig, sie ohne Weiteres ins Freie zu lassen; sie wer-
den daher aus der oben dicht verschlossenen Sättigungskufe durch ein
weites Rohr unter einen Feuerheerd geführt und nachdem sie durch das
Feuer gestrichen, in einen hohen Fabrikschornstein abgeleitet. Beim
Durchstreichen durch das Feuer verbrennt der Schwefelwasserstoff zu
schwefeliger Säure, die riechenden Theerdämpfe zu Kohlensäure und Was-
ser so dass der Gasstrom sich als ein verhältnissmässig unschädliches
Gemenge von mässigem nicht mehr widrigem Geruch in die höheren
Luftschichten verbreitet. — Die durch die Säure unlöslich gewordenen
Theerstoffe sind schwerer als die Flüssigkeit und setzen sich allmählich am
Boden ab; nach 3 bis 4 Tagen ist sie hinreichend geklärt und kann
in die Vorrathsbehälter für rohe Salmiaklösung abgelassen werden, wor-
aus man die Pfannen speist. Die über dem Boden stehenden theerigen
Theile lässt man von mehreren Sättigungen zusammen kommen, ehe man
sie abzapft. Sie werden von Zeit zu Zeit auf Theeröle verarbeitet.

Die rohe Salmiaklösung ist, wenn auch klar, doch dunkel gefärbt,
da sich die Theerstoffe immer nur unvollkommen abscheiden, und ziem-
lich verdünnt; ihr specifisches Gewicht beträgt 1,025.

Die nächste Arbeit ist die Abscheidung des salzsauren Ammoniaks
durch Krystallisation, zu welchem Behuf die rohe Lösung auf das specif.
Gewicht 1,250 eingedampft werden muss*). Dazu dienen viereckige Pfan-

*) Man erleidet dabei einigen, obwohl nicht sehr merklichen Verlust, inso-
fern eine Salmiaklösung nicht ganz ohne Zersetzung und Verflüchtigung von Am-
moniak verkocht werden kann (Fittig).

nen aus Gusseisen. Während des Einsiedelns scheiden sich abermals beträchtliche Mengen von Theerstoffen ab, die man durch fortgesetztes Abschäumen entfernt, in dem Mass, als sie mit steigender Concentration der Laugen unlöslich werden. Diese Abscheidung ist wesentlich von der sauren Reaction der Lauge unterstützt. Denn diese Reaction steigt nach einiger Zeit d. h. mit der Concentration und droht die Pfannen anzugreifen, wobei der Salmiak zugleich einen nachtheiligen Eisengehalt annehmen würde. Man kommt dem durch Zusatz von etwas Kalkmilch oder Kreide zuvor*).

Salmiak-
gewinnung
in England.

Nach gehöriger Concentration in die Krystallisirgefässe — flache Bottiche von 2 Met. Weite bei 1 Met. Höhe — abgelassen, bleibt die Lauge eine hinreichende Zeit stehen, bis die Krystallisation des Salmiaks stattgefunden, wozu gewöhnlich 8 bis 10 Tage erforderlich sind. Die Krystallisation des Salmiaks ist lediglich eine Vorbereitung der Sublimation und richtet sich daher ganz nach den Anforderungen der letzteren. Diese verlangt kleine körnige Krystalle, weil diese die Sublimationsgefässe dichter ausfüllen, als grosse wohlausgebildete. Man verhindert nun die Bildung von grossen Krystallen thunlichst durch Umrühren des Inhalts der Bottiche, täglich 3 bis 4 Mal.

Krystalli-
sation

Bei richtigem Verfahren erhält man jene körnigen Anschüsse von tief schmutzig brauner Farbe, den Rohsalmiak. Die Krystalle schliessen nämlich ziemlich viel färbende Verunreinigung aus dem Theer ein, dazu hängen ihnen einige andere Ammoniaksalze (schwefelsaures, unterschwefligsaures) sammt Feuchtigkeit an. Zum Zwecke der Reinigung durch Sublimation bedürfen sie einer Vorbereitung, die jene Beimengungen in der Art unschädlich macht, dass sie sich nicht mit verflüchtigen können; diese Vorbereitung ist das Rösten, d. h. Erhitzen des Rohsalmiaks auf eisernen Platten oder in flachen Pfannen. Die Temperatur, bei der sich der Salmiak verflüchtigt, ist nämlich merklich höher, als die Temperatur bei welcher die Beimengungen ausgetrieben oder unschädlich werden. Das Wasser, die flüchtigeren Theerkörper gehen weg, die nichtflüchtigen verkohlen und zersetzen sich, ebenso das schwefelsaure etc. Ammoniak. Bei einiger Vorsicht in der Leitung des Feuers und durch fleissiges Umrühren gelingt es ohne Schwierigkeit jene Stoffe zu beseitigen oder zu zerstören ohne nennenswerthen Verlust an Salmiak. Der Röstofen mit der Schieberthür *S* am Gegengewicht *P* ist in der Fig. 157 angegeben. Der geröstete Salmiak, eine trockne graue Masse, ist nun das Material zur Sublimation. Wenn man Salmiak in einem Gefässe bis zum Aufsteigen von Dämpfen erhitzt, so legen sich diese an den kälteren Theilen, am Deckel z. B., als eine weisse Schicht an, die sich allmählich zu zollstarken alabasterartig durchscheinenden

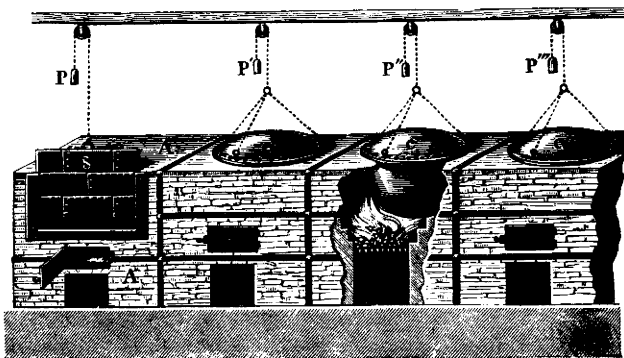
Röstung.

*) Der Grund, warum man die Lauge durch Kalk und nicht durch einen entsprechenden Zusatz von Theerwasser abstumpft, ist wohl der, dass das letztere nur theerige Verunreinigungen in die Lauge bringt und eher die Lösung als Abscheidung dieser Stoffe befördert.

Salmiak-
gewinnung
in England.
Sublimation.

Kuchen verdickt. Diese Form ist es, in welcher man den Salmiak seit alten Zeiten in den Handel zu bringen pflegt. Sehr langsame und stetige Erhitzung, ferner Beschränkung der Temperatur auf die zur langsamen Verflüchtigung eben erforderliche Höhe sind die wesentlichen Bedingungen. Bei zu raschem Gang droht Verlust und Undichtheit der Kuchen, bei zu starker Hitze zugleich Einmischung von empyreumatischen Stoffen aus etwa noch unverkohnten Theerstoffen. — Die englische Einrichtung, Fig. 157, besteht aus einer Reihe von halbkugelförmigen Kesseln von innen mit einem Futter von feuerfesten Steinen versehen,

Fig. 157.



um die Wirkung des Feuers zu mildern; statt dessen umgiebt man die Kessel auch wohl äusserlich mit einem solchen Futter. Jeder Kessel hat seine eigene Feuerung und einen schweren dicht schliessenden Deckel von Gusseisen c, c', c'' , an welchen sich die Kuchen beim Sublimiren des Salmiaks ansetzen. Man giebt den Kesseln einen Durchmesser von wenigstens 1 Meter, oft bis zu 3 Metern und darnach eine Beschickung von 2000 bis 9000 Kilogr. Natürlich sind auch die Deckel von entsprechender Grösse und Eisenstärke; sie sind an Gegengewichten P, P', P'' an Ketten und Rollen aufgehängt, um sie bequem und leicht handhaben zu können. Während der Sublimation müssen sie (mittels Keilen und Oesen etc.) an dem Kessel befestigt werden, weil die Salmiakdämpfe einen ziemlich starken Druck ausüben und das Gewicht der Deckel, obwohl es 500 bis 1500 Kilogr. beträgt, nicht hinreichende Sicherheit gewährt. — Man feuert anfangs rasch, mildert aber das Feuer mit dem Auftreten der ersten Salmiakdämpfe, so dass die Sublimation möglichst langsam und gleichförmig erfolgt und die Deckel einen mässigen Wärmegrad annehmen und beibehalten. Der Gang ist der richtige, wenn ein auf den Deckel fallender Tropfen Wasser ohne zu zischen sofort kocht und verdampft. Plötzliche Abkühlung der Deckel ist nachtheilig, Bedeckung mit schlechten Wärmeleitern räthlich. Die Sublimation dauert bei klei-

neren Kesseln verhältnissmässig länger als bei grossen, gewöhnlich eine Woche und wird niemals bis zur völligen Verdampfung der Salmiakbeschickung getrieben, weil die letzten Antheile zu unrein ausfallen. Man fügt zu dem Rest der Beschickung im Kessel eine neue, ist diese sublimirt, eine dritte u. s. f. Wenn die Unreinigkeiten sich zuletzt zu stark angehäuft haben, werden sie herausgeschafft, ausgelaugt und die Lauge mit der gewöhnlichen verarbeitet. Nach jeder Sublimation findet sich im abgehobenen Deckel ein Kuchen von 5 bis 10 zuweilen 15 Centim. Dicke, den man ausbricht und erforderlichen Falls rein schabt. Die dem Eisen anhängende Fläche ist nämlich meist etwas bräunlich gefärbt. Es kann dies von organischer Substanz, aber auch vom Rost des Deckels herrühren, nicht aber von Eisenchlorid, wie oft angegeben wird, weil das Eisen im sublimirten Salmiak immer nur als Chlorür vorhanden ist (Wurtz). Die hier beschriebene Fabrik erzeugt wöchentlich 6000 bis 8000 Kilogr. sublimirten Salmiak.

Nach der altherkömmlichen für kleineren Betrieb bestimmten Methode geschieht die Sublimation in Töpfen von Thon in einem Galeerenofen aufgestellt, Fig. 158 u. 159. Das Feuer spielt unter einem Gewölbe

Sublimation.
In Töpfen.

Fig. 158.

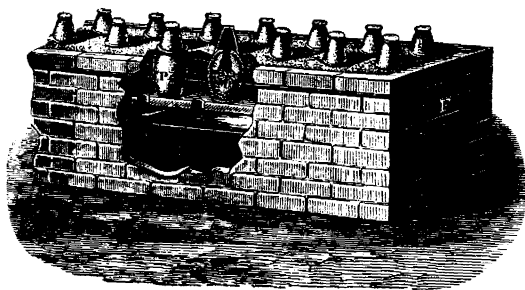
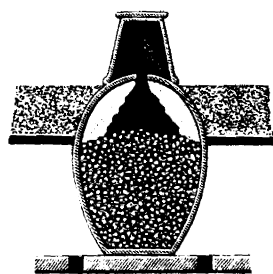


Fig. 159.



und gelangt durch die darin vertheilten Oeffnungen an die darüberstehenden Töpfe *M P*. Diese sitzen in den Ausschnitten einer Eisenplatte die von oben mit Sand bedeckt ist. Die Töpfe sind oben domartig zusammengezogen mit einer engen Oeffnung; der untere Theil mit der Beschickung an geröstetem Salmiak steht im Feuer, der obere Theil in warmem Sand, die Oeffnung ist mit einem Sturz wie ein Blumentopf bedeckt. Die Töpfe sind etwa $\frac{1}{2}$ Meter hoch. Der Gang der Sublimation ist wie oben beschrieben, nur von weit kürzerer Dauer. Nach ihrer Beendigung zerschlägt man die Töpfe um die Kuchen herauszunehmen. Wenn der eingetragene Salmiak nicht ganz trocken ist, so werden die Töpfe leicht durch den sich entwickelnden Wasserdampf gesprengt, wenn die Oeffnungen zuwachsen. Auch Glaskolben werden in ähnlicher Weise angewendet; sie springen beim Erkalten der sublimirten Kuchen von selbst.

Salmiak;
Eisengehalt.

Sehr verdünnte Lösungen von Salmiak entwickeln beim Versieden in eisernen Gefässen fortwährend Ammoniak, während sich Eisen unter Bildung eines Doppelsalzes (Chlorammonium-Eisenchlorür) auflöst und den Salmiak, auch den sublimirten, eisenhaltig macht. Um die Einmischung von Eisenchlorür beim Sublimiren zu verhindern, kann man entweder 5 Proc. sauren phosphorsauren Kalk zusetzen vor dem Trocknen (Calvert), oder schon beim Abdampfen der Salmiaklauge etliche Minuten lang Chlor durchleiten um das gebildete Chlorid dann mit etwas kohlen-saurem Ammoniak auszufällen. Salmiak in Broden ist doppelt so theuer als der rohe, die Sublimationskosten sind also sehr hoch für die einmal übliche Form in Broden. Man hat übrigens auch krystallisirten, nicht sublimirten Salmiak im Handel, nach zum Theil geheimen Verfahren. Reinigung durch wiederholtes Krystallisiren und Anwendung von Knochenkohle zum Entfärben sind die Haupthülfsmittel dabei. Wenn man den krystallisirten Salmiak mit gesättigter Salmiaklösung anrührt und in Formen füllt, so erhält man ihn in Hüten wie Zucker.

Aus schwefelsaurem
Ammoniak.

Neben der beschriebenen Methode macht man auch wohl Salmiak im Grossen durch Zersetzen von schwefelsaurem Ammoniak im rohen Zustand mit Kochsalz. In Glasgow, wo man in einer Anstalt täglich 4500 Liter Theerwasser verarbeitet, rectificirt man zuerst dieses Theerwasser und neutralisirt das erhaltene verstärkte Destillat mit Schwefelsäure. — Die Flüssigkeit enthält rohes schwefelsaures Ammoniak. Man setzt ihr ein dem Betrag des letztern gleiches Gewicht Kochsalz zu und versiedet sie. Es entsteht durch Umsetzung schwefelsaures Natron und salzsaures Ammoniak; das erstere, als schwerer löslich, scheidet sich schon während der Concentration in Krystallkörnern ab, die man von Zeit zu Zeit auszieht. Wenn sich an der Oberfläche der weiter versotenen Salmiaklösung ein farbenspielendes Häutchen zu zeigen beginnt, so ist es Zeit, sie zur Krystallisation zu bringen. Nach 1 bis 1½ Tagen ist der Salmiak auskrystallisirt und kann dann nach scharfem Trocknen sublimirt werden. — Nach Bell soll man die Dämpfe von kohlen-saurem Ammoniak durch eine concentrirte Lösung von Kochsalz treiben; es entsteht zweifach kohlen-saures Natron und Salmiak.

Wie zu Eingang dieses Abschnittes ausführlich gezeigt worden, pflegt man schon bei der Reinigung des Gases Säuren anzuwenden, häufig auch die Theerwasser durch Destillation zu verstärken und in Säure zu leiten. Insofern dabei Salzsäure angewendet wird, erhält man Lösungen von salzsaurem Ammoniak, die dann als Rohstoff zweiter Ordnung auf Salmiak durch Krystallisation, Röstung und Sublimation verarbeitet werden.

Aus Thier-
stoffen.

Ebenso wie das Theerwasser der Gasanstalten ist auch das Theerwasser von der trocknen Destillation thierischer Stoffe wo man dieses aufammelt, durch Sättigen mit Salzsäure auf Salmiak zu verwertben. Dabei lassen sich die bei der Sättigung mit Salzsäure abgeschiedenen Theerstoffe oft bequem durch Filtration in einem Kasten mit durchbro-

chenem Boden beseitigen, den man mit einer zuvor nassgemachten Sackleinwand auslegt.

In der Leimfabrikation aus Knochen pflegt man diese nach einer der üblichen Methoden mit Salzsäure auszuziehen. Unter Hinterlassung der Knorpelsubstanz entsteht eine Lösung von saurem phosphorsaurem Kalk mit Chlorcalcium und etwas überschüssiger Salzsäure in Wasser. Um diese Lösung auf Phosphor zu verarbeiten, fällt man sie mit einem kohlensauren Alkali. Nimmt man dazu das Theerwasser aus thierischen Stoffen, wozu man hier und da Gelegenheit hat, so entsteht bei dem Fällen eine Lösung von salzsaurem Ammoniak, die wie oben zu Salmiak verarbeitet werden kann. Die Lösung ist nur sehr verdünnt und bietet insofern Schwierigkeiten, wenn es sich um billiges und reines Product handelt. Besser fällt man daher die sauren Knochenauszüge erst mit Kalk; es entsteht Chlorcalciumlösung, die man für sich auf 20° B. verdampft und zur Umsetzung mit Theerwasser verwendet (Gentele). Man hat natürlich alsdann die lästige Trennung und Auswaschung des niederfallenden kohlensauren Kalks in Kauf zu nehmen; schwerlich wird dieser Weg viel benutzt.

In Phosphorfabriken.

Schwefelsaures Ammoniak.

Das Waschen des Leuchtgases mit Schwefelsäure, das Einleiten von Ammoniakdämpfen in vorgeschlagene Schwefelsäure bei der Rectification des Theerwassers liefern Lösungen von schwefelsaurem Ammoniak, die durch weitere Verarbeitung das reine Salz geben. Die Sättigung des Theerwassers ohne Rectification, so wie es unmittelbar erhalten wird, kann nur weit unreinere und weit verdünntere Lösungen geben und ist daher ein weit weniger geeigneter Weg. Zur Darstellung des Salzes in fester Form genügt es die Lösungen zu versieden, zur Krystallisation zu bringen, die Krystalle von der Mutterlauge zu trennen und zu trocknen. Wie man im Einzelnen dabei verfährt werden einige bestimmte Beispiele am besten veranschaulichen.

In der oben erwähnten Fabrik von Kurtz, Cropper u. Comp. in Liverpool bedient man sich ebenfalls der Destillation der Gaswasser, mit besonderer Berücksichtigung des Umstandes, dass das freie Ammoniak, das kohlensaure, sowie die Schwefelverbindungen des Ammoniums im Gaswasser an sich flüchtig sind, nicht so das schwefelsaure Ammoniak. Zur Destillation wendet man einen Dampfkessel an, der zunächst mit blossem Theerwasser beschickt wird. Die Dämpfe gehen durch ein weites Rohr in ein mit verdünnter Schwefelsäure beschicktes Gefäß von Blei. Das Ammoniak wird darin von der Schwefelsäure unter Abscheidung von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff u. s. w. gebunden. Sobald die ammoniakalischen Dämpfe aufhören zu erscheinen, wird das rückständige Theerwasser — welches nunmehr nur noch etwas schwefelsaures

In England.

Schwefel-
saures Am-
moniak;
in England.

Ammoniak enthält — in einen zweiten grösseren Kessel mit einem Zusatz von Kalkmilch abgelassen und darin weiter destillirt. Es entwickeln sich abermals ammoniakalische Dämpfe, die wieder in dasselbe Gefäss geleitet werden. Der Kalk zersetzt nämlich das schwefelsaure Ammoniak, indem er dessen Schwefelsäure bindet, zu Aetzammoniak. Gehen zuletzt nur noch Wasserdämpfe über, so wird der nunmehr erschöpfte Inhalt des Kessels fortgelassen und eine frische Füllung Theerwasser eingebracht. Die gebrochene Destillation, zuerst ohne, dann mit Kalk, gewährt eine Ersparniss an diesem Material, aber auch den Vortheil, dass weniger unlösliche Kalksalze in der Flüssigkeit entstehen, welche leicht Störung durch Kesselsteinbildung, Anbrennen etc. verursachen.

Die aus dem Kessel kommenden der verdünnten Schwefelsäure zugeführten Dämpfe sind ein Gemenge von Ammoniak oder dessen flüchtigen Salzen mit Wasserdampf. Im ersten Anfang werden beide Theile verdichtet; dabei erhöht sich die Temperatur der vorgeschlagenen Säure rasch und sobald sie den Siedepunkt erreicht hat, gehen die Wasserdämpfe durch, während die ammoniakalischen Dämpfe allein von der Säure zurückgehalten werden. So geschieht es, dass man keine verdünnte, sondern ziemlich starke Lösungen erhält; sie sind weit reiner als sie aus der unmittelbaren Sättigung des Theerwassers hervorgehen würden, enthalten aber immerhin etwas überschüssige Säure und fremde Stoffe beigemengt, namentlich flüchtige Theerbestandtheile, welche sehr geneigt sind, während des nun folgenden Versiedens auf den Krystallisationspunkt das schwefelsaure Ammoniak zu reduciren. Es entsteht dabei unterschwefligsaures Ammoniak und Schwefelammonium, was sich sofort durch seinen Geruch anzeigt. Es ist dann Zeit, das Feuer zu mässigen, überhaupt mit grosser Sorgfalt und Umsicht zu verfahren. Mit steigender Concentration der Lauge steigt natürlich auch ihre saure Reaction; man fügt daher von Zeit zu Zeit etwas Ammoniak hinzu, so dass nur ein schwacher Ueberschuss von Säure bleibt. Ist die Lauge hinreichend concentrirt, d. h. ihre Dichte auf etwa 1,25 gekommen, so lässt man sie in die bleiernen Krystallisationsgefässe ab und darin mehrere Tage stehen bis der Anschluss erfolgt ist. Die Krystalle sind verhältnissmässig und für die Anwendung hinreichend rein. Man lässt sie in Körbe abtropfen und trocknet sie in mässiger Wärme.

Zuweilen erscheinen sie von etwas beigemengtem Schwefelcyanammonium röthlich (Moreau). Diese Verbindung ist in der Wärme viel leichter zersetzbar, als das schwefelsaure Ammoniak und kann daher durch Röstung bei vorsichtiger geleiteter Hitze beseitigt werden.

Die Mutterlauge kommen in den Behälter mit verdünnter Schwefelsäure zurück, auch wohl, wenn sie zu unrein sind, zu dem zu destilliren den Theerwasser in den Dampfkessel.

Zu Bondy (vergl. S. 530), wo man die Eaux vannes aus gefaultem Urin destillirt, fängt man die ammoniakalischen Dämpfe in Schwefelsäure auf, soweit es sich um Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak

Aus den
Eaux
vannes.

handelt. Die rohen etwas sauren Lösungen von nur etwa 5° B. werden zur Ermässigung der Abdampfkosten zuerst statt Wasser in die kupfernen Dampfkessel gegeben und der entwickelte Wasserdampf zum Betrieb der Destillirapparate für die Eaux vannes benutzt. Nachdem die Lauge etwa 12 Stunden zu diesem Zweck in dem Dampfkessel gedient, ist sie auf 20 bis 24° B. gekommen. Die weitere Abdampfung findet nicht in Pfannen, sondern in tiefen kupfernen offenen Kesseln statt von 500 Liter Inhalt. Man leitet die Arbeit so, dass der grösste Theil des schwefelsauren Ammoniaks sich schon während des Siedens absetzt. Es bildet dann zwar ziemlich unansehnliche körnige aber sehr reine Krystalle, die man von Zeit zu Zeit ausschöpft und auf einer vom abgängigen Feuer der Kessel geheizten Pfanne trocknet. Den Rest lässt man zuletzt in bleiernen Gefässen auskrystallisiren.

Die Mutterlauge geht in die Dampfkessel zurück, nachdem man ihren Gehalt an freier Säure, der durch die Concentration und Krystallisation auf 60 bis 80 Grm. im Liter gestiegen ist, durch theilweises Sättigen mit Ammoniak auf 8 Grm. im Liter zurückgebracht hat.

Kohlensaures Ammoniak.

Kohlensaures Ammoniak ist ein unmittelbares Product der trocknen Destillation und tritt dann mitunter in fester Form auf, so namentlich bei der Destillation der Knochen, wo es sich in den Verdichtungskammern als mehr oder weniger braungelbe, blumenkohlartige Krusten ansetzt. In diesem Zustande ist es ganz und gar von Bestandtheilen des Theers durchdrungen, die ihm ziemlich hartnäckig anhängen. Eine Reinigung durch Rösten und Umkrystallisiren wie beim Salmiak ist bei dem kohlensauren Ammoniak nicht zulässig wegen seiner grossen Flüchtigkeit. Es bleibt daher nur die Sublimation, die jedoch selbst aus den reineren Antheilen des rohen Salzes ein mit empyreumatischen Stoffen behaftetes Product liefert (Ammonium carbonicum pyro-oleosum der Apotheker). Durch Mischen mit Thierkohle und wiederholte Sublimation wird auch dieses zuletzt rein erhalten, aber der grossen Mühe und Kosten wegen verarbeitet man jenes rohe kohlensaure Ammoniak überhaupt lieber auf Salmiak; die unreinen Antheile immer.

Unmittelbar
gewonnen.

Der eigentliche Rohstoff zur fabrikmässigen Gewinnung des reinen kohlensauren Ammoniaks ist der Salmiak. Beim Erhitzen mit kohlensaurem Kalk setzt er sich damit in Chlorcalcium, anderthalb kohlensaures Ammoniak und freies Ammoniak um ($3 \text{NH}_4 \text{Cl} + 3 \text{CaOCO}_2 = 2 \text{NH}_4 \text{O}, 3 \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{HO} + 3 \text{CaCl}$). Es ist dabei zweckmässig, einen Ueberschuss von kohlensaurem Kalk (Kreide), etwa 2 Theile, anzuwenden und für die Zugutemachung des sich entwickelnden freien Ammoniaks Sorge zu tragen. Durch Erhitzen des Gemisches von Kreide und Salmiak und Auffangen der Dämpfe erhält man das kohlensaure Ammoniak

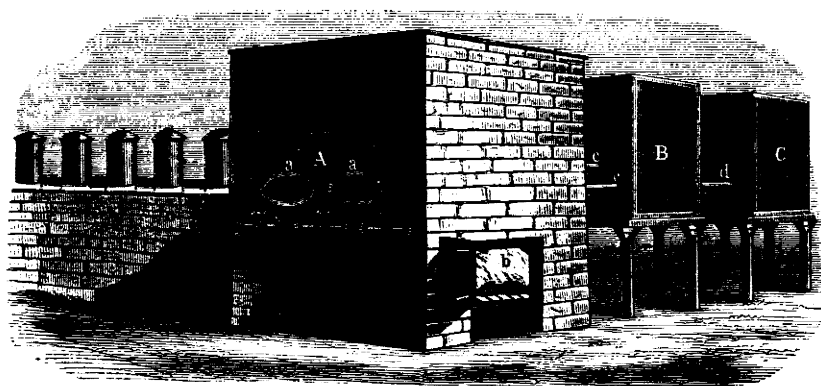
Aus
Salmiak.

Aus Sal-
miak.Englische
Art.

als weissen Sublimat. Ebenso kann man von schwefelsaurem Ammoniak ausgehen.

In England stellt man das kohlen-saure Ammoniak meist aus dem Rückstande von der Destillation der Gaswasser (S. 531 ff.) dar. Bei dieser Destillation werden die flüchtigen Ammoniakverbindungen ausgetrieben und in Salz- oder Schwefelsäure aufgefangen. Der Rückstand enthält noch einen Rest der flüchtigen und die weniger flüchtigen Ammoniakverbindungen mit vielen empyreumatischen Stoffen. Man neutralisirt ihn, wozu nur wenig Salz- oder Schwefelsäure erforderlich ist, dampft die Lauge in halbkugelförmigen eisernen Kesseln ein und lässt sie, auf den Sättigungspunkt concentrirt, in die Krystallisirgefäße ab. Nach dem Abziehen der Mutterlauge findet man die Wände mit einem Anschuss von tief schwarzen Krystallen bedeckt. Wieder aufgelöst geben diese Krystalle eine Lauge, aus welcher sich ein reichlicher Bodensatz der als färbende Bestandtheile eingemengt gewesenen Thierstoffe und ein zweiter Krystallanschuss von weisser ins Grauliche ziehenden schmutzigen Farbe absetzt. Diese Krystalle von schwefelsaurem Ammoniak oder Salmiak werden getrocknet und mit Kreide destillirt. Die dazu gebräuchliche Vorrichtung Fig. 160 besteht aus einem Ofen *A* mit fünf (gewöhnlicher drei) eisernen \cap förmigen Retorten *a, a* von 2 Meter Länge und

Fig. 160.



0,5 Breite, ganz in der Art wie in den Gasanstalten (I, 1. S. 553). Die Retorten stehen durch weite eiserne Röhren *cc* und *d* mit den Bleikammern (balloons) *B* und *C* von 2 Meter Höhe, 2,5 Meter Länge, $\frac{3}{4}$ Meter Breite in Verbindung, in denen sich das kohlen-saure Ammoniak ansetzt. Sie sind mit einer beweglichen Wand und am Boden mit einem kleinen Ansatzrohr versehen welches als Sicherheitsrohr gegen den Druck dient. Während des Betriebs entweicht etwas Dampf und tropft fortwährend eine gesättigte Lösung von kohlen-saurem Ammoniak ab, die man sammelt und wieder in die Retorten zurückgiebt. Die Retorten werden der besseren Arbeits-

eintheilung wegen alle 24 Stunden abwechselnd, also z. B. wenn drei In England.
 vorhanden, eine um 7 Uhr früh, die zweite um 11 Uhr und die dritte
 um 3 Uhr Nachmittags beschickt. Die Beschickung, aus 2 Thln. scharf-
 getrockneter Kreide und 1 Thl. Ammoniaksalz, wird während der Ar-
 beit mittelst langer Gezähe, die man durch enge Oeffnungen in den
 aufgekitteten Retortendeckeln einführt, fleissig umgerührt. Das kohlen-
 saure Ammoniak sublimirt schon bei einer Temperatur von 49° bis 54° C.
 Deshalb ist stetige gelinde Hitze unerlässliche Bedingung und viel Um-
 sicht und Aufmerksamkeit bei der Leitung des Feuers erforderlich, wenn
 nicht durch Ueberhitzen Unfälle herbeigeführt werden sollen. Sobald
 eine Beschickung abgetrieben, wird der hauptsächlich aus Chlorcalcium (bez.
 schwefelsaurem Kalk) bestehende Rückstand in eiserne Karren gekrückt
 und eine frische Beschickung eingetragen. Während der Arbeit beob-
 achtet man den Gang der Sublimation von Zeit zu Zeit durch ein mit
 Stöpsel verschlossenes Schauloch in den Bleikammern. Nachdem man in
 der beschriebenen Weise ununterbrochen 14 Tage lang in die Bleikam-
 mern sublimirt hat, schreitet man zur Ausräumung des Sublimats. Die-
 ser bedeckt die inneren Flächen der Kammern mit dicken Krusten kohlen-
 sauren Ammoniaks, die von staubförmig mitgerissenen Kalksalzen und
 etwas empyreumatischen Substanzen, in bald dunkler bald heller gefärbten
 Schichten, verunreinigt sind. Sie sind nur Zwischenproducte und müssen,
 nachdem sie ausgebrochen, die Kammer wieder in Stand gesetzt und die
 Verbindungsröhren nach den Retorten aufgeräumt sind, durch eine zweite
 Sublimation gereinigt und zu Handelswaare gemacht werden (Muspratt;
 Bell).

Zur zweiten Sublimation dienen entweder eiserne Töpfe, jeder mit Zweite
Sublimation.
 einem Helm bedeckt, die in Galeerenöfen mit dem von dem Retorten-
 ofen abziehenden Feuer geheizt werden; oder 4 bis 5 Meter lange Pfan-
 nen, $\frac{3}{4}$ Meter tief, oben ebenso weit, unten etwas enger zugehend. Die
 Pfannen sind von oben mit eisernen dichtanschiessenden Platten bedeckt,
 mit acht runden Oeffnungen von 33 Centimeter Weite, auf welche ebenso
 viele Helme zu stehen kommen. Die Helme sind von gewalztem Blei, in
 Form eines abgestutzten Kegels von $\frac{3}{4}$ Meter Höhe zusammengebogen,
 die Kanten mit Schliessen zusammengehalten und oben mit einer aufge-
 kitteten Bleiplatte geschlossen. Man beschickt die Pfannen erst mit einer
 geringen aber bestimmten Menge Wasser, obenauf mit Sublimat aus den
 Bleikammern, kittet die Helme auf und beginnt mit schwachem, sehr
 allmählich gesteigertem Feuer. Auch bei dieser Sublimation wie bei der
 ersten ist sorgsame Leitung des Feuers und Vermeidung jeder übertrie-
 benen Steigerung erste Rücksicht. Durch ein Schauloch in dem vom
 Feuer entferntesten Helm kann der Gang mit dem Thermometer beobach-
 tet werden; nach Erforderniss dämpft man das Feuer. Nach Verlauf von
 vierzehn Tagen sind die Pfannen abgetrieben und das kohlen saure Am-
 moniak in die Helme in Gestalt eines festen durchscheinenden dicken
 Sublimates abgesetzt. Mittelst der Schliessen und beweglichen Deckel

Kohlen-
saurer Am-
moniak;

nimmt man die Helme auseinander, zerschlägt die Brode nachdem man die etwas schmutzig aussehende Aussenfläche rein abgeschabt und versendet sie in Kruken von Steinzeug. — In den Pfannen bleibt eine Flüssigkeit, die man zum grösseren Theil darin lässt, worauf man wieder eine neue Beschickung rohen Sublimat einträgt, die inzwischen gewaschenen und wieder zusammengefügt Helme aufkittet und von Neuem beginnt (Bell).

nach
Laming;

Laming versuchte die Darstellung des kohlensauren Ammoniaks durch Einleiten von Kohlensäuregas und Ammoniak in Bleikammern, deren Boden mit einer Schicht Wasser bedeckt ist.

der Bor-
säure-
Lagunen.

Das gewöhnliche kohlensaure Ammoniak ist nie ganz frei von brenzlichem oder Naphthalingeruch. Im Gegensatz dazu zeichnet sich das kohlensaure Ammoniak aus, welches aus dem bei der Reinigung der Borsäure (S. 112) auskrystallisirenden schwefelsauren Magnesia-Ammoniak erhalten wird.

Salmiakgeist.

Das ätzende Ammoniak, d. h. Lösungen von Ammoniakgas in Wasser von 20° bis 21° B. werden entweder mehr im Kleinen aus Salmiak und Aetzkalk dargestellt, wie aus den Lehrbüchern der reinen Chemie bekannt ist; oder im grösseren Massstab unmittelbar durch Destillation der Gaswasser oder Eaux vannes, wie dies S. 531 ff. beschrieben worden. Der Mallet'sche Apparat ist dazu am geeignetsten.

Das flüssige Ammoniak aus Theerwasser enthält meist eine Beimischung von anderen Theerbasen, namentlich Anilin und Toluidin.

Blutlaugensalz.

Die Kenntniss des Blutlaugensalzes ist aus der Entdeckung der prächtigen blauen Farbe hervorgegangen, welche Eisenoxydsalze in Lösungen von Cyaneisenkalium hervorbringen. Die Geschichte des Blutlaugensalzes fällt daher mit der Geschichte des Berlinerblaus zusammen. Der bekannte Alchemist Dippel (geboren 1673 auf dem Frankenstein bei Darmstadt, gestorben als dänischer Kanzleirath 1734) beschäftigte sich seiner Zeit mit den brenzlichen Producten aus Blut und reinigte unter andern das daraus gewonnene, nach ihm benannte *Oleum animale Dippelii*, durch wiederholte Rectification über Kali. Von diesem Kali erhielt ein Fabrikant Namens Diesbach in Berlin und bediente sich desselben zum Niederschlagen von Florentinerlack (aus mit Alaun und Eisenvitriol versetztem Cochenilleabsud). Er erhielt statt des rothen Lacks einen blauen Niederschlag, dessen Entstehung Dippel, darüber zu Rathe gezogen, auf die rechte Quelle zurückführte. — Die neue Entdeckung wurde sofort als Geheimniss ausgebeutet und noch 1710 in den *Miscellaneis berol.* angepriesen, bis im Jahre 1724 ein Engländer Namens Woodward die erste Vorschrift in den *Philosoph. transactions* bekannt machte. Darnach soll durch Verpuffung von Weinstein und Salpeter gewonnenes kohlen-saures Kali mit trockenem Rindsblut calcinirt, das Product ausgelaut und die Lauge mit Alaun und Eisenvitriol gefällt werden. Wegen der Anwendung des Bluts hiess die zum Fällen des Berlinerblaus dienende Flüssigkeit lange Zeit „Blutlauge“. Schon 1724 lehrte Brown auch Fleisch und 1725 Geoffroy Wolle und Hirschhorn statt Blut anzuwenden. — Die Thatsache, dass aus Berlinerblau durch Behandlung mit Alkalien wieder eine Lauge, welche Eisenoxylösungen blau färbt, also Blutlauge erhalten wird, beobachtete zuerst Macquer (1752). Nach seinen Ansichten über die Natur der eigenthümlichen Verbindung der Blutlauge nannte er sie „phlogistisirtes Alkali“; die Ansichten über diese Verbindungen erfuhren mannichfache Aenderungen, bis sie Gay-Lussac (1823) als eine Wasserstoffsäure und Cyanverbindung erkannte.

Dass aus der Blutlauge ein eigenes Salz durch Krystallisation abge-schieden werden kann, erwähnt zuerst Sage (1772) in seiner „Mineralogie docimastique“ und kurz nachher Bergmann. Dieses Salz, das Cyaneisenkalium, hat bis heute im technischen Sprachgebrauch den Namen „Blutlaugensalz“ beibehalten.

Das Cyaneisenkalium, Cy_3FeK_2 , enthält im krystallisirten Zustande 3 Atom Wasser, seinem Elementarbestand nach in 100 Gwthln.:

	Kohlenstoff	Stickstoff	Eisen	Kalium
wasserfrei:	19,52	+ 22,77	+ 15,18	+ 42,52
wasserhaltig:	17,03	+ 19,87	+ 13,24	+ 37,09

im letzteren Fall mit 12,77 Proc. Wasser. Bei der technischen Gewinnung

geht der Bildung des Blutlaugensalzes stets die von Cyankalium voraus; das Verhalten beider Salze unter den dabei obwaltenden Bedingungen ist daher zum Verständniß der technischen Operationen von Wichtigkeit.

Verhalten
des Cyan-
eisen-
kaliums;

Das Cyaneisenkalium ist in 4 Theilen Wasser in der Kälte*) und in halb so viel Wasser bei der Siedhitze auflöslich; in Weingeist ist es unlöslich. Es verliert bei der Siedhitze des Wassers sein Krystallwasser. Der trockne Rückstand schmilzt kurz vor dem Glühen und zersetzt sich dann unter Gasentwicklung, wenn die Luft abgehalten ist, in Stickstoffgas, Cyankalium und Kohlenstoffeisen (Fe C_2 , nach Anderen ein Gemenge von Eisen und Kohle); wenn gleichzeitig Feuchtigkeit einwirkt (z. B. die der Luft oder ein Rückhalt von Wasser im Salz), so entwickelt es neben dem Stickstoff etwas Kohlensäure, Blausäure und Ammoniak. Bei Zutritt bis beinahe zum Glühen erhitzt, oxydirt es sich zu Eisenoxyd und cyansaurem Kali. Mit kohlensaurem Kali der Glühhitze ausgesetzt, entsteht unter Kohlensäureentwicklung Cyankalium, cyansaures Kali und Eisenoxydul, wenn Kohle zugegen metallisches Eisen. In den Lösungen wird das Cyaneisenkalium nicht von den Alkalien zersetzt. — Cyaneisenkalium zersetzt sich, mit Schwefel etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt, in Schwefelcyankalium und Schwefelcyaneisen, $\text{Cy}_3\text{FeK}_2 + 6\text{S} = 2\text{K CyS}_2 + \text{FeCyS}_2$; bei zu starker Hitze zerfällt letzteres in Mellon, Schwefelkohlenstoff und Einfachschwefeleisen.

des Cyan-
kaliums.

Die wässrige Lösung von Cyankalium zerfällt beim Kochen unter dem Einfluss von Wasserdampf oder von Kalihydrat — anfangs rasch, zuletzt sehr langsam und schwierig — in Ammoniak und ameisen-saures Kali, $\text{C}_2\text{NK} + 4\text{HO} = \text{C}_2\text{HKO}_4 + \text{NH}_3$; letzteres zerfällt bei höherer Temperatur in kohlensaures Kali, Kohle, Kohlenoxyd und Wasserstoff. — An der Luft geschmolzen nimmt das Cyankalium, jedoch nur langsam, Sauerstoff auf und setzt sich in cyansaures Kali um, $\text{C}_2\text{NK} + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{NO}, \text{KO}$. Dieses letztere, das cyansaure Kali, zersetzt sich in der Hitze und unter Einwirkung von Wasserdampf, oder in wässriger Lösung erwärmt, in kohlensaures Ammoniak und kohlensaures Kali ($\text{C}_2\text{NO}, \text{KO} + 3\text{HO} = \text{KO} + \text{NH}_3 + 2\text{CO}_2$); beim Glühen mit Kohle verwandelt sich das cyansaure Kali wieder in Cyankalium. — Cyankalium nimmt beim Schmelzen mit Schwefel 2 Aeq. davon auf und geht in Schwefelcyankalium $= \text{C}_2\text{NS}_2, \text{K}$ über. Eine kochende Lösung von Cyankalium löst metallisches Eisen unter Wasserstoffentwicklung auf, wobei sich Cyaneisenkalium und Kali bildet ($3\text{C}_2\text{NK} + \text{Fe} + \text{HO} = \text{C}_6\text{N}_3\text{FeK}_2 + \text{KO} + \text{H}$); hat die Luft dabei Zutritt, so wird der Sauerstoff von dieser, nicht vom Wasser entnommen; setzt man statt des metallischen Eisens Eisenoxydulhydrat zu, so liefert dieses den Sauerstoff, indem dieselben Producte entstehen; setzt man endlich Eisenoxydulsalze zu, so bleibt auch alsdann der Vorgang derselbe, nur dass

*) In 1 Liter bei 15° gesättigter Lösung (specif. Gew. = 1,144) von Cyaneisenkalium sind enthalten 258,8 Grm. Salz (Michel u. Krafft).

das entstandene Kali die Säure des Eisenoxyduls aufnimmt, z. B. FeO , $\text{SO}_3 + 3 \text{C}_2\text{NK} = \text{C}_6\text{N}_3\text{FeK}_2 + \text{SO}_3\text{KO}$. Schwefeleisen und Cyankalium setzen sich in kochender Lösung in Cyaneisenkalium und Schwefelkalium um ($3 \text{C}_2\text{NK} + \text{FeS} = \text{C}_6\text{N}_3\text{FeK}_2 + \text{KS}$), viel rascher, wenn ätzendes Kali zugegen ist. Cyankalium, als ein mächtiges Reductionsmittel, entzieht, aber ebenfalls schwierig, dem schwefelsauren Kali den Sauerstoff, es entsteht cyansaures Kali und Schwefelkalium [$2 (\text{C}_2\text{NK}) + \text{SO}_3\text{KO} = 2 (\text{C}_2\text{NO, KO}) + \text{SK}$]. — Das Cyankalium löst sich leicht in Wasser und schwachem (35 procentigem) Weingeist, fast gar nicht in absolutem Alkohol; es ist in der Weissglühhitze flüchtig.

Bei der fabrikmässigen Gewinnung des Blutlaugensalzes haben bis jetzt verschiedene Wege Anwendung gefunden: man stellt Cyankalium dar aus dem Stickstoff der Luft; oder man stellt es dar aus den Cyanverbindungen des Ammoniaks, oder endlich durch Erhitzen von Thierstoffen mit Alkalien. Die letztere Methode ist die seit der Entdeckung des Blutlaugensalzes übliche und trotz ihrer grossen Unvollkommenheiten und des rohen Empirismus, dem sie sich bis jetzt nicht zu entwenden vermochte, weitaus die herrschende, die fast alles Product des Handels liefert. In allen drei Fällen ist das erhaltene Cyankalium noch in Eisencyankalium umzuwandeln.

Quellen der
Cyankalium-
Gewinnung.

1. Blutlaugensalz aus thierischen Stoffen.

Rohstoffe.

Sämmtliche stickstoffhaltige Gebilde des Pflanzen- und Thierkörpers sind an und für sich zu Cyankalium und Blutlaugensalz verwendbar. Sie haben jedoch meist einen so hohen Gebrauchswerth — sei es als Nahrungsmittel oder als Gegenstand sonstiger industrieller Benutzung — dass sie für eine Fabrikation, die lediglich den Bestand dieser Körper an Stickstoff und Kohlenstoff ausbeutet, viel zu kostspielig erscheinen. Für den Blutlaugensalzfabrikanten kommen also nur diejenigen Stoffe der fraglichen Kategorie in Betracht, die nicht mehr in der äusseren Form, sondern lediglich in ihrem chemischen Bestand noch Werth besitzen, d. h. sonst nicht weiter verwendbare Abfälle.

Zunächst gehören hierher: Klauen und Hufe von Schlachtvieh und ^{Horn.}gefallenen Thieren, Hörner von solchen, die nicht weiter brauchbar sind, ferner die Abfälle aus den Werkstätten der Kammacher, Horndreher, Knopfmacher u. s. w. Sie pflegen schlechtweg als „Horn“ bezeichnet zu werden.

Ferner bilden ein wichtiges Rohmaterial: Haare von Hausthieren, ^{Haare und Lumpen.}sofern sie nicht für Polster, Gespinnste, auch Borsten, wenn sie nicht für Besen und Pinsel brauchbar sind, dann Wolle, die nicht zum mechanischen Verarbeiten taucht, oder sogenannte Scheerwolle vom Scheeren

der Tücher. Im Ganzen liefern diese Gebilde nur einen sehr geringen Beitrag, einen sehr grossen und schätzbaren dagegen die Rückstände von abgetragenen Wollstoffen. Anfänglich waren dies die beim Sortiren der Lumpen in den Papiermühlen ausgeschiedenen Wollgewebe. Seitdem man aber gelernt hat, diese Gewebe wieder aufzukratzen und aufs neue zu verspinnen, kommen den Blutlaugensalzfabriken nicht mehr die Wolllumpen der Papiermühlen, sondern von diesem Stoff nur diejenigen Antheile zu, welche zu dieser Umarbeitung unbrauchbar oder zu gering sind, also Nähte und ähnliche Theile, die sich nicht wohl aufkratzen lassen und ganz schlechte Hadern. Dies ist was die Blutlaugensalzfabrikanten „*Lumpen*“ nennen.

Leder.

Der dritte Hauptrohstoff ist das Leder und zwar in zweierlei Form: Abfälle von neuem Leder und unbrauchbares altes Leder. Zu der ersten Art gehören die Abfälle vom Zuschneiden der Sattler-, Schuhwaaren etc., ferner die „*Schlichtspähne*“, d. h. die Abfälle beim Zurichten der Häute auf gleiche Dicke durch die Gerber. Zu der zweiten Art alte Schuhe und unbrauchbar gewordenes Lederwerk, welches wie Lumpen gesammelt und eingeliefert wird, sogenannte „*Schlappen*“. In beiden Fällen ist fast immer rothgares Leder, selten sämisches nie aber weissgares gemeint. Das neuerer Zeit in Kalbkidd- und Handschuhfabriken reichlich zu habende Lederschabsel vom Zurichten der weissgaren Felle hat man zwar hier und da versucht, ist aber davon, offenbar des Alaungehaltes wegen, alsbald wieder zurückgekommen.

Fleischen.

Von dem Körper gefallener Thiere und des Schlachtviehes kommen allenfalls noch sehnige Theile, sogenannte „*Fleischen*“, selten getrocknetes Muskelfleisch zur Verarbeitung, während das ursprünglich einzige Material, das Blut, heutzutage aus den Blutlaugensalzfabriken so gut wie verschwunden ist.

Werth der Rohstoffe.

Das Cyaneisenkalium enthält auf 100 Gwthle. Stickstoff nur $116\frac{2}{3}$ Gwthle. Kohlenstoff, aber dagegen die thierischen Gebilde, welche die genannten Rohmaterialien im wesentlichen ausmachen, auf ebensoviel Stickstoff 300 Gwthle. Kohlenstoff und darüber; insofern bieten sie dieses letztere Element im Uebermass und ist es zunächst wesentlich der Gehalt an Stickstoff, der ihren Werth bestimmt. Dieser Gehalt ist bei den verschiedenen Thierstoffen im reinen Zustande wenig abweichend; er beträgt bei Chondringebilden $14\frac{1}{2}$, bei Muskelfleisch 15, bei Eiweiss, Fibrin, Blut zwischen 15 und 16, bei Oberhaut, Haaren, Wolle, Federn und Horn 17 bis 18 Proc., bei den leimgebenden Gebilden $18\frac{1}{3}$ Proc. — In den Rohstoffen, wie sie in den Blutlaugensalzfabriken angeliefert werden, sind die thierischen Gebilde aber mit verschiedenen anderen Substanzen behaftet, die zum grossen Theil gar keinen Stickstoff enthalten und demgemäss den Betrag desselben herabdrücken. Zunächst und in hohem Grade ist dies bei dem Leder der Fall und zwar in Folge seiner Zubereitung. Man kann rechnen, dass 100 Gwthle. trockne reingemachte Haut (Blösse) etwa 70 Gwthle. vege-

Stickstoffgehalt.

tabilischen Gerbstoff aufnehmen; schon dadurch würde der Stickstoffgehalt von 18 auf 10 $\frac{1}{2}$ Proc. herabgebracht. Nun erhalten aber alle Lederarten, mit Ausnahme des Sohlleders, noch eine Zurichtung durch Schmieren, d. h. eine zweite Gerbung mit Fett, welche den Stickstoffgehalt unter die Hälfte von dem der Haut bringt. Rechnet man weiter hinzu Farbe, Wichse, Nägel, Draht, Pech, ferner anhängende Erd- und Sandtheile, dann die hygroskopische Feuchtigkeit, so begreift man leicht, dass der Stickstoff der verarbeiteten Lederabfälle nur noch $\frac{1}{3}$ von dem der trocknen reinen Haut ausmacht. — Die beiden letzten Ursachen, hygroskopische Feuchtigkeit und anhängender Staub, Sand und erdige Theile wirken auch bei allen übrigen Stoffen auf Minderung des Stickstoffgehaltes, wozu bei einigen noch Fett, bei Lumpen noch der Zwirn der Nähte u. s. w. hinzukommt. Der wirkliche Stickstoffgehalt der Rohstoffe, so wie sie angeliefert zu werden pflegen, ist nach den vorhandenen Bestimmungen wie folgt:

	Payen und Boussin- gault Proc.	Nöllner Proc.	Karmrodt Proc.
Horn, ungetrocknet	14,4	10,5	15 bis 17
Ochsenblut, getrocknet	—	15 bis 16	15 bis 17
„ geronnen und gepresst	—	—	—
Lumpen { gute	16,0	10	{ 16
schlechte	—	—	{ 10
Scheerwolle	—	—	16 bis 17
Haare von Rindvieh	—	—	15 bis 17
Schlappen	9,3	6,7	6 bis 7
Schlichtspähne	—	—	4 $\frac{1}{2}$ bis 5

Wie sich von selbst versteht, sind diese Beträge nicht allgemein massgebend und werden unter verschiedenen Umständen wechseln. Namentlich wenn Stoffe der obigen Art lange herumgelegen an der Luft und zum Theil verwest sind, kann ein bedeutender Ausfall entstehen; so haben alte Schuhe von Ackern u. dergl. gesammelt oft nur 1 bis 2 Proc. Stickstoff (Gentele).

So wie der Stickstoff den Werth der thierischen Rohstoffe bedingt, so giebt es Theile ihres chemischen Bestandes, die diesen Werth durch ihre nachtheiligen Wirkungen bei dem Fabrikbetrieb beeinträchtigen, namentlich der Phosphorsäure- und Kieselerdegehalt der Asche, sowie der den Tiergebilden eigene Schwefelgehalt. Ueber den ersten Punkt geben die Untersuchungen von Karmrodt Rechenschaft; er fand:

Stickstoff-
gehalt.

Aschen-
gehalt.

Aschen-
gehalt.

	In 100 Gwthln. thierischer Stoffe		In 100 Gwthln. Aschenrückstand		
	Aschen- rückstand	verbrenn- liche Substanz	lösliche alkalische Salze	Erden etc. und Phos- phorsäure	Kiesel- erde
Schafklauen	3,71	96,29	13,94	43,30	42,76
Horn { Hörnerspitzen . . .	1,00	99,00	20,07	52,68	27,25
Kammacherspähne . . .	0,88	99,12	35,50	39,60	24,90
Lumpen { ausgelesene . . .	9,57	90,43	18,85	41,45	39,70
gewöhnliche . . .	10,73	89,27	19,00	41,50	39,50
Haare { Schweine-	5,76	94,24	12,10	34,80	53,10
Kälber-	7,02	92,98	26,35	58,35	15,30
Leder, Schlichtspähne . .	6,44	93,56	27,60	56,35	16,05

Der hohe Betrag des Aschenrückstandes bei einigen, namentlich der Vergleich der Schafklauen mit Kammacherspähnen, beweist, wie bedeutend der Betrag der anhängenden Verunreinigung von Erde, Staub etc. ist.

Schwefel-
gehalt.

Was den Gehalt der Thierstoffe an Schwefel betrifft, so weiss man, dass sie dieses Element ihrer Constitution nach in nichtoxydirttem Zustande enthalten, dass Lösungen von Bleisalzen durch Haare im Sieden geschwärzt, Aetzalkalien davon schwefelmetallhaltig werden. v. Bibra fand in vollständig gereinigten und getrockneten Stoffen:

Osenhorn	3,00 bis 3,08
Schafklauen	1,12 " 1,28
Osenklauen	1,37 " 1,51
Pferdehaar	3,30 " 4,01
Schafwolle	0,81 " 0,92

In den Thierstoffen, wie sie angeliefert werden, muss der Schwefelgehalt im Verhältniss der Verunreinigung geringer sein.

Thierkohle.

Durch trockne Destillation geben die Thierstoffe sehr reichlich empyreumatische Producte mit Ammoniakverbindungen unter Hinterlassung eines stickstoffhaltigen Kohlenrückstandes, der „Thierkohle“, der statt der Thierstoffe selbst häufig zu Blutlaugensalz verarbeitet wird. Brunnquell erhielt 30,1 bis 31,5 Proc. Kohle; genauere Angaben sind die von Fleck in seinen Versuchen mit Gemengen verschiedener Thierstoffe. Er erhielt bei Verkohlung von beziehungsweise $2\frac{1}{2}$, 3 und $2\frac{3}{4}$ Centner eines Gemenges aus:

Hornspähnen; Gwthle.	Schlappen; Gwthle.	Lumpen; Gwthle.	Flechtsen; Gwthle.	Thierkohle; Proc.	Ammoniak- flüssigkeit Proc.
3	2	—	—	43,2	24,8
7	4	1	—	37,3	22,0
14 ¹ / ₂	9	—	4	37,8	—

Thierkohle.

Ferner erhielt Fleck in 91 Verkohlungen eines halbjährigen Betriebs von zusammen

			Proc.
331 ¹ / ₃ Ctr. Hornspähnen . . .	195 ³ / ₃ Ctr. Thierkohle	=	30,4
78 ¹ / ₁₀ " Hufen	24 ⁴ / ₅ " rohes kohlen-saures Ammoniak	=	3,9
130 ¹ / ₅ " Schlappen u. Leder	7 ³ / ₄ " unreine Ammoniakflüssigkeit	=	1,2
15 ¹ / ₂ " Wollenlumpen . .	102 ¹ / ₁₀ " reinere Ammoniakflüssigkeit von		
86 ³ / ₄ " Flechtsen	13 ⁰ bis 15 ⁰ B.	=	15,9
641 ⁸ / ₁₀ Ctr. Thierstoffen.			

Je nach dem Gang der Verkohlung und dem Hitzgrade, bei dem sie stattfindet, hinterlassen die Thierstoffe einen bald grösseren, bald geringeren Betrag von Kohlenrückstand und fällt der Stickstoffgehalt der letzteren sehr verschieden aus. Nöllner erhielt bei Verkohlung von Horn in einem Kessel eine Kohle, die in der Masse 4,3 Proc. Stickstoff, vom Rand wo sie überhitzt war, nur 1,3 Proc. enthält; ebenso Brunnquell bei Horn auf 50 Proc. Rückstand verkohlt 7 Proc., auf 30 Proc. Rückstand verkohlt 4 bis 5 Proc., bei der Weissglühhitze verkohlt 1,5 bis 2 Proc. Stickstoff in der Kohle; ferner aus Lumpen auf 75 Proc. verkohlt einen Rückstand von 12,5 Proc., auf 25 Proc. verkohlt einen solchen von 1,5 bis 2 Proc. Stickstoff. Der Werth der Thierkohle hängt daher wesentlich von dem Gang der Verkohlung ab und kann durch zu starke Hitze beträchtlich herabgebracht werden. Man versteht darnach die Unterscheidung der Praxis in 30procentige, 50procentige Kohle etc., welche nur angeben, bis zu welchem Betrag des Kohlenrückstandes die Destillation getrieben wurde. Die obigen Zahlenresultate sind selbstverständlich bei der üblichen mässigen Verkohlung erhalten und auf 30- bis 40procentige Kohle bezogen. — Aus dem Betrag und Gehalt der Thierkohle geht übrigens hervor, dass bei weitem der grösste Theil des Stickstoffs in dem verkohlten Material mit den flüchtigen Verbindungen weggeht, wie folgende Berechnung zeigt:

100 Gwthle. Thierstoffe enthalten im Mittel Stickstoff . . . = 12 Gwthle.
und geben 42 Proc. Thierkohle mit 5 Proc. Stickstoff im
Mittel = 2 "

Es gehen daher in die flüchtigen Stoffe an Stickstoff . . = 10 Gwthle.

Darnach gehen über $\frac{4}{5}$ von dem Stickstoff der Thierstoffe durch die Verkohlung der Blutlaugensalzfabrikation verloren; die Gründe, warum man demungeachtet mit verkohlten Stoffen noch mit Vortheil arbeiten kann, werden weiter unten zur Erörterung kommen.

Verkohlung
der Thier-
stoffe.

Die Verkohlung der thierischen Rohstoffe, als Vorbereitung zur weiteren Verarbeitung pflegt man in etwa 1 Meter weiten und ebenso hohen Kesseln von Gusseisen vorzunehmen, deren Bodenstück des raschen Durchbrennens wegen zum Auswechseln eingerichtet ist. Der Kessel ist durch sein Deckelrohr mit einer Vorlage zur Aufnahme des Ammoniakwassers und mit mehreren Kammern verbunden zur Aufnahme des festen kohlen-sauren Ammoniaks. Ueber die Verarbeitung dieser ammoniakalischen Rohproducte siehe S. 525 ff.

Potasche.

Das zweite Rohmaterial zur Fabrikation von Blutlaugensalz ist die Potasche als Quelle des Kaliums im Blutlaugensalz. Wie bereits S. 526 erörtert worden, ist die Potasche ein Gemenge von kohlen-saurem Kali mit anderen Salzen, namentlich schwefelsaurem Kali, Chlorkalium, kiesel-saurem Kali und Natronverbindungen in sehr wechselnden Verhältnissen. Es giebt Potaschen, die über 10 Proc. Feuchtigkeit, organische Substanzen etc. und kaum die Hälfte ihres Gewichtes kohlen-saures Kali enthalten. So enthielt die von R. Hofmann zu Blutlaugensalz verwendete im Durchschnitt: 49,6 Proc. kohlen-saures Kali, 37,1 sonstige Salze und gab 13,3 Glühverlust. Das schwefelsaure Kali verwandelt sich beim Blutlaugensalzschmelzen in Schwefelkalium, das Chlorkalium geht unverändert durch diesen Process. Beide Salze sind daher nicht unmittelbar schädlich, aber das Schwefelkalium bedingt eine starke und rasche Abnutzung der eisernen Schmelzgefäße, das Chlorkalium, obwohl es die Leichtflüssigkeit der Schmelze fördert, verursacht doch Kosten, insofern es nichts zur Ausbeute beiträgt und Nebenarbeiten erheischt. Entschieden nachtheilig ist das kiesel-saure Kali, ebenso die erdigen Beimengungen der Potasche und die Natronsalze, selbst das kohlen-saure Natron. Kali und Natron sind für die Bildung von Cyanverbindungen nichts weniger als gleichwerthig. Potaschen mit grossem Natrongehalt, wie viele nicht raffinierte Sorten aus Rübenmelasse, sind daher ungeeignet. Die Potasche vorher zu reinigen (s. S. 280) ist nicht üblich und nicht gerade nothwendig, wenn man dafür sorgt, dass das Schwefelkalium wieder zu Gute gemacht wird. Bei geringer Waare mag es vorzuziehen sein, die Potasche vorher zu reinigen. Man hat dann ohne grosse Auslagen Potasche von über 90 Proc. kohlen-saurem Kali.

Blaukali.

Bei dem gegenwärtigen Stand der Blutlaugensalzfabrikation wird die zugesetzte Potasche beim Schmelzen nur sehr unvollständig in Cyankalium verwandelt. Die aus der Schmelze gewonnene Auflösung giebt daher nach Abscheidung des Blutlaugensalzes eine Mutterlauge, in welcher sich das unzersetzte kohlen-saure Kali mit sonstigen Salzen der Potasche wiederfindet. Durch Eindampfen und Calciniren der Mutterlauge gewinnt man eine Salzmasse, die in den Fabriken regelmässig dargestellt

und unter dem Namen „*Blaukali*“ bekannt ist. Das Blaukali enthält bis 8 Proc. Schwefelkalium, 7 bis 9 Proc. kiesel-saures Kali, 7 bis 13 Proc. Chlorkalium und kohlen-saures Kali, dessen Betrag bis 80 und 90 Proc. steigen, aber auch auf 50 Proc. und darunter sinken kann. Man verwerthet dieses Blaukali dadurch, dass man es als Ersatzmittel eines Theils der Potasche regelmässig der Schmelzbeschickung wieder zusetzt. Bei dieser Verwerthung begreift sich leicht, dass der Gehalt des Blaukali an verunreinigenden Salzen von Schmelze zu Schmelze zunehmen muss. Daher die grossen Wechsel seines chemischen Bestandes und die Nothwendigkeit, es von Zeit zu Zeit einem Reinigungsverfahren zu unterwerfen.

Ausser den genannten beiden Rohstoffen findet man zweckmässig beim Schmelzen Eisen zuzusetzen, entweder metallisches Eisen, als Drehspähne, Nägel, Blechabfälle; oder sogenannten Hammerschlag, Glühspahn, schwarzes Oxyd-Oxydul, welches beim Schmelzen alsbald reducirt wird. Eine schlimme Seite des Hammerschlags ist sein oft hoher Gehalt an Kieselerde; ein solcher von Nagelschmieden enthielt 6,8 gebundene Kieselerde neben 7,0 Sand, zusammen 13,8 Proc. (R. Hofmann). Eisen-zusatz.

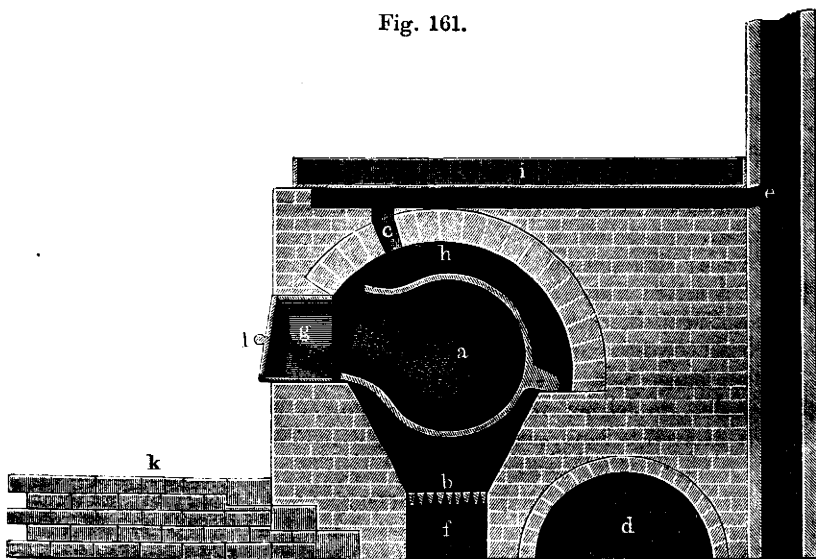
Schmelzöfen.

Aus den genannten Zuthaten erhält man Cyankalium, indem man sie bei starker Glühhitze im feurigen Fluss aufeinander wirken lässt und zwar bei einer Temperatur, welche derjenigen nahestehen muss, bei welcher das Kalium aus der Potasche reducirt wird. Die dazu dienlichen Schmelzgeräthe haben an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten verschiedene Formen angenommen, die sich nebeneinander erhalten haben. Die älteste Form sind eine Art Retorten, ihrer eigenthümlichen Gestalt wegen schlechthin „*Birnen*“ genannt, a Fig. 161 (a. f. S.), am besten und gewöhnlichsten mit einer Neigung nach hinten eingemauert. Während sie dort auf dem starken angegossenen Zapfen ruht, ruht sie andererseits mit dem Hals auf der Vordermauer, so dass der Bauch und Körper frei im Feuer und unter dem Gewölbe *h* liegt. Der Hals der Birne stösst an die Arbeitsöffnung *g*, die gleichsam seine Verlängerung ist und mit der Klapptür *l* verschlossen wird. Aus der Feuerung mit dem Aschenfall *f* und Rost *b* steigt die Flamme aufwärts in den Ofenraum, theilt sich um die Birne, sammelt sich dann oberhalb derselben und geht durch den Fuchs *c* und *e* nach dem Schornstein. Sie wird auf diesem Wege noch zur Heitzung der Pfanne *i* verwendet. Das Gewölbe *d* ist zum Aufbewahren von Brennstoff, *k* der Stand des Arbeiters. Die Birnen haben etwa 1 Meter Länge, bei nahe ebensoviel grösstem Durchmesser; die Wandstärke ist nicht unter 4 Decimeter. Form und Aufstellung im Feuer gewähren den Vortheil, dass man die Birne, wenn der dem Rost zugekehrte Theil durchzubrennen droht, bequem mehrmals drehen, also besser ausnutzen kann, sowie dass die Birnen.

Birnen.

beim Schmelzen entwickelten Gase aus dem in den Ofenraum mündenden Halse frei in den Kamin abziehen, aber die Feuergase von *b* nicht zu-

Fig. 161.



gleich in das Innere der Birne gelangen. Dagegen kann die Hitze nur mittelbar durch die Wände der Birne hindurch auf die Schmelze wirken.

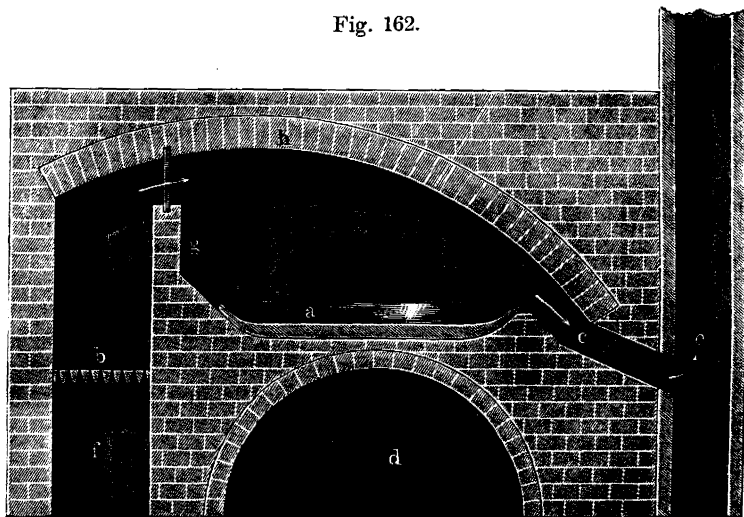
Oefen mit
Schalen.

Verbreiteter, namentlich in Deutschland so gut wie allein in Anwendung, ist die Schmelzung in offenen Flammöfen mit eiserner Schale *a*, Fig. 160, von 2 Meter Länge bei 1 Meter Breite und 10 Decimeter Bodenstärke. Zwischen der Feuerbrücke *g* und dem Gewölbe *h* ist ein Register, um das von *b* aufsteigende Feuer gegen den Ofenraum nach Bedürfniss abschützen zu können. Die Feuerung *b* liegt absichtlich sehr tief, nach Art der Schachtfeuerungen mit sehr hoher Schicht Brennstoff beschickt, um der Flamme eine reducirende Beschaffenheit zu sichern. Sonst bedeuten die Buchstaben der Fig. 162 dasselbe wie in der vorigen. Da das Schmelzgefäß, die Schale *a*, nicht unmittelbar vom Feuer getroffen wird, also nur von der Innenseite Angriff erleidet, so ist doch die Beschickung der unmittelbaren Berührung der Flamme ausgesetzt, also der erforderliche Hitzgrad weit leichter zu erreichen. Während die Birne nur etwa $1\frac{1}{2}$ Ctr. Beschickung fasst, lassen sich im Flammofen $3\frac{1}{2}$ bis 10 Ctr. bewältigen, der letztere hat daher auch den Vortheil der Zeitersparniss. — Oft führt man den Zug des Feuers zuerst unter der Schmelzschale hin und über diese zurück; dabei ist aber die Einrichtung der Art dass die Flamme durch Stellung eines Schiebers gezwungen wird, im Augenblick des Eintragens ausschliesslich unter der Schaaale

durchzugehen. Man erspart bei diesen Oefen mit doppeltem Zug zwar an Brennstoff, aber die Schaale wird auch stärker angegriffen und es ist mehr der oxydirende Theil der Flamme der auf die Schmelze wirkt.

Oefen mit
Schaalen.

Fig. 162.



In jedem Flammofen treibt der Zug eine nicht unbeträchtliche Menge Asche in den Arbeitsraum, die sich der Beschickung beimischt und sie verunreinigt. Aus diesem Grunde, auch wohl weil man des hohen Hitzgrades wegen einen möglichst flammbaren Brennstoff bedarf, betreibt man die Flammöfen für Blutlaugensalzschnelze gern mit Holz und zwar mit gutgetrocknetem Holz. Nicht minder hat man es zweckmässig gefunden, Generatoren anzulegen und den Flammofen mit Generatorgasen zu speisen. Dabei hat man namentlich die Leichtigkeit und Sicherheit im Auge gehabt, mit der sich diese Gase beliebig zu einer neutralen oder reducirenden Flamme regeln, also eine oxydirende Flamme vermeiden lässt. In der oxydirenden Flamme, so fürchtete man, würde ein Theil des gebildeten Cyankaliums als cyansaures Kali der Blutlaugensalzbildung entzogen und zu Verlust gehen. Diese Besorgniss ist ungegründet, insofern die oxydirende Flamme niemals mit der Schmelze selbst, sondern lediglich mit den Gasen in Berührung kommt, welche aus den Thierstoffen der Beschickung emporsteigen; diese kohlenstoffreichen Gase bilden stets eine reducirende, zwischen die Beschickung und die oxydirende Flamme der Feuerung zwischengelagerte Atmosphäre. Unter sonst gleichen Umständen ist die Ausbeute in der That ebensogross bei oxydierender als bei reducirender Flamme (R. Hoffmann).

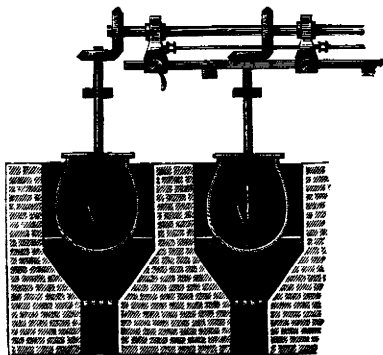
In britischen Fabriken hat man meist gewöhnliche, aufrecht stehende oben etwas zugezogene Kessel, Fig. 161 (a. f. S.), mit einem aus zwei Hälften zusammengesetzten Deckel verschlossen. Diese Kessel mit der übrigen Ein-

Schmelz-
kessel.

Schmelz-
kessel.

richtung sind auf Ersparniss an Arbeitslohn, auf Ersatz der Handarbeit durch Maschinen berechnet. Zu dem Ende sitzen die Kessel, 20 bis 24

Fig 163.



Stück, reihenweise, jeder mit besonderer Feuerung und mit einer mechanischen Rührvorrichtung, die von der gemeinschaftlichen Deckenwelle aus mittelst Winkelrädern bewegt werden. Die Rührer sind so eingerichtet und mit der Triebkraft verbunden, dass sie sich in der Schmelze nicht bloß um ihre Achse sondern auch auf und ab bewegen; sie müssen beliebig durch Ausrückung still gestellt, auch für die Entleerung des Kessels ausgehoben werden können; ebendarum und durch die Stellung der Rührer ist die Entleerung sehr unbequem.

Die Schmelzarbeit.

Allgemeine
Gesichts-
punkte.

Die erste, aber auch schwierigste und wichtigste Arbeit ist das Zusammenschmelzen der Rohstoffe, wobei es sich wesentlich um die Bildung von Cyankalium handelt. Zwei Bedingungen sind dabei massgebend und bestimmen die Art der Ausführung: eine Temperatur, die nahe bis zu dem Punkt steigen muss, bei welchem Kalium reducirt wird, also nahe bis zur Weissglühhitze; ferner die Thatsache, dass die Bestandtheile der Beschickung nicht bloß zur Glühhitze, sondern zum glühenden Fluss kommen müssen, um erfolgreich aufeinander zu wirken. Der Erhaltung der hohen Temperatur wirkt, namentlich bei Verarbeitung von rohen Thierstoffen, die massenhafte Entwicklung von Gasen entgegen, insofern sie in verhältnissmässig kurzer Zeit beträchtliche Mengen von Wärme binden und wegführen. Es ist darum unerlässlich, die Beschickung nicht auf einmal, sondern schaufelvollweise in nicht zu raschen Zeitabschnitten, also in der Art einzutragen, dass die Beschickung nach jedem Zusatz einigermassen Zeit hat, die verlorene Wärme wieder zu ergänzen. Von dem richtigen Hitzgrad einerseits, andererseits aber auch von dem Verhältniss der Thierstoffe zu den Alkalisalzen hängt es ab, ob die Mischung gehörig in feurigen Fluss kommt. Beides, Hitzgrad und Mischungsverhältniss, bedingen natürlich einander. Bei dem gewöhnlichen Gang der Arbeit beginnt die Masse, wenn man etwa $\frac{2}{3}$ der Potasche an Thierstoffen zugesetzt hat, steif, trocken, kurz und bröcklich zu werden, um so eher je schneller, um so später je langsamer man die Thierstoffe einrührt. Eine fertige Schmelze, die also den vollen Betrag von Thierstoffen bereits enthält, nimmt noch einmal soviel davon

auf ohne aus dem Fluss zu kommen, wenn man ihr nur durch langsames Einrühren Zeit gönnt, die durch die Abkühlung verlorene Temperatur wieder zu ersetzen. Denn es ist nicht sowohl die Einmischung des Kohlenrückstandes in die Kalisalze, als vielmehr der Verlust an Temperatur, wodurch die Masse steif wird und aus dem Fluss kommt. In der Ausübung im Grossen, wo Zeit und Brennstoff sehr in Betracht kommen, ist insofern die Menge der Thierstoffe, die noch ohne zu grosse Schwierigkeit mit dem Alkali verschmolzen werden kann, eine begrenzte; sie ist in der That nicht viel grösser als das Gewicht der Potasche, auf 100 Gwthle. Potasche etwa 120 Gwthle., höchstens 130 bis 140 Gwthle.; verkohlte Thierstoffe kann man bis zu 170 Proc. der Potasche rechnen. Der grösste Theil der zugesetzten Potasche hat lediglich die Bedeutung eines Flussmittels, d. h. eines Ueberschusses, welcher es dem Fabrikanten unter den obwaltenden Umständen möglich macht, die Masse im glühenden Fluss zu erhalten. Auch die Natur der Thierstoffe ist nicht ohne Einfluss auf das Verhalten der Schmelze: Haare und Leder machen die Schmelze trocken, Flechsen dünnflüssig, Horn und Lumpen stehen mehr in der Mitte.

Mischungsverhältniss der Beschickung.

Darnach sind die von verschiedenen Praktikern gegebenen Vorschriften zu beurtheilen und werden die grossen Abweichungen derselben einigermassen begreiflich. So schreiben auf 100 Pfund Potasche vor: eine englische Quelle 500 bis 660 Pfund Thierstoffe, Höfflmayer und Prückner 330 bis 360 Pfund Blut, 280 bis 300 Pfund Horn und 200 bis 220 Pfund Leder, während Gentele 80 bis 90 selbst 125 Pfund Thierkohle angewendet wissen will. Die besten Fabriken bleiben schon bei gleichen Theilen stehen.

Sorgsame und umsichtige Auswahl der rohen Thierstoffe, möglichst Reinigung von Schmutz, Erde und Staub sowie scharfes Austrocknen vor dem Gebrauch sind nicht genug anzuempfehlen; ebenso hinreichende Zerkleinerung*).

Bei Zusatz der Thierstoffe in groben Stücken lassen sich diese natürlich nur schwerer unterarbeiten und kommen in unvollkommene Berührung mit dem Alkali. Bei Anwendung von pulverförmigen Stoffen, bei zerkleinerter Thierkohle z. B., findet das Gegentheil statt, aber man erleidet einen Verlust durch Verstäuben und durch Entführung durch den Zug, ein Verlust, der sich bis 10 Proc. steigern kann. Horn und Leder sollten wenigstens bis auf einen gewissen Grad zerkleinert werden, insofern sie nicht ohnehin schon in kleinen Abschnitzeln vorhanden sind. Lumpen werden in Ballen von 1 bis 2 Pfund gebunden.

Vorbereitung.

*) Die Zerkleinerung der unverkohlten Thierstoffe hat grosse Schwierigkeiten namentlich bei Schlappen, Lumpen und dergleichen. Was das Horn betrifft, so geht dies bei der Temperatur seiner beginnenden Zersetzung in eine zerreibliche, leicht zu pulvernde und zu trocknende Modification über. Zu dem Ende behandelt man am besten das Horn in überhitztem Wasserdampf (Habich).

Ausführung
und Gang.

Am besten beschickt man die Schmelzgefässe, wie fast überall üblich, zuerst mit der Potasche für sich und trägt dann die Thierstoffe schaufelweise ein. Andere mengen, offenbar weniger zweckmässig, beides und tragen dann dies Gemenge in die geheizten Schmelzgefässe. Ebenso schmelzen einige ohne Zusatz von Eisen, Hammerschlag und dergleichen, die meisten thun es regelmässig mit etwa 10 Proc. vom Gewicht der Potasche oder 6 bis 7 Proc. der Thierstoffe; sie setzen dann das Eisen entweder gleich der Potasche zu, oder geben es allmählich mit den Thierstoffen in die Schmelzgefässe.

Die Arbeit beginnt mit dem Anheizen des Ofens und der Schmelzgefässe unter lebhaftem Feuer. Wenn die Schale gehörig rothglühend geworden, so schliesst man den Fuchs über der Feuerbrücke, so dass der Zug auf directem Weg nach dem Kamin geht, räumt die Asche weg, die die Flamme in die Schale geweht, trägt die Potasche, oder das Gemenge von Potasche mit Blaukali ein und feuert fort. Nachdem dieser Eintrag bei wiedergeöffnetem Fuchs und geschlossener Arbeitsthür niedergeschmolzen und in gut rothglühenden Fluss gekommen, führt man die Krücke ein und beginnt mit dem Eintrag der Thierstoffe und zwar schaufelweise, wobei man Sorge trägt, jede Schaufel voll sogleich in der schmelzenden Salzmasse unterzuarbeiten. Es findet eine lebhafte Reaction statt; eine lebhafte mit Geräusch und Aufbrausen begleitete massenhafte Entwicklung von Gasen und Dämpfen tritt ein, die leicht in eine explosionartige Wirkung mit einer 6 bis 7 Fuss hohen glänzenden Flamme unter Funksprühen ausartet. Um dem Uebersteigen der Schmelzen und dem Verlust an nutzbarem Material durch Flamme und Zug zuvorzukommen, beeilt man sich die Gasentwicklung durch rasches Zufügen einer neuen Portion Thierstoff im Zaum zu halten, so dass die Schmelze in Folge der Abkühlung etwas kurz wird. So fährt man fort, so oft die Reaction wieder drohend wird. Wenn etwa die Hälfte der Thierstoffe eingetragen, ist der stürmische Gang vorüber, die Schmelzung geht ruhiger. Man unterbricht nun den Zusatz der Thierstoffe auf eine halbe oder dreiviertel Stunden, während man stärker schürt bis die Masse wieder in guten Fluss gekommen. Ist dieser Zustand erreicht, so giebt man die zweite Hälfte der Thierstoffe auf zwei- oder dreimal zu; wobei die Reaction viel gemessener verläuft. Es macht keinen bedeutenden Unterschied im Verhalten der Masse, ob man unverkohlte oder verkohlte Thierstoffe verarbeitet.

Man sieht während dieser Zeit aus der glühend dicklich flüssigen Masse kleine blaue Flämmchen von Kohlenoxyd hervorbrechen; auch weisse Nebel von sich verflüchtigendem Alkali machen sich häufig bemerklich. Gehöriges Durchkrücken, überhaupt Fleiss und Umsicht des Schmelzers, ist von merklichem Einfluss auf die Ausbeute und die Dauer des Schmelzprocesses. Um das Verstäuben zu verhüten, ist der Fuchs nach dem Kamin während des Eintragens geschlossen zu halten, ebenso die Arbeitsthür nach dem Umkrücken. Wenn die mit Schmelze über-

zogene Krücke ausserhalb des Ofens erkaltet, so zieht die erstere Feuchtigkeit an und kann verursachen, dass beim Wiedereinführen Theile der Masse explosionsartig umherschleudert werden. Die Krücke muss daher stets vor dem Eintauchen erst in der Flamme getrocknet werden. Am besten lässt man sie während der ganzen Schmelzzeit im Ofen, etwa durch einen passenden Einschnitt in der Thür und hängt sie zur Erleichterung des Arbeiters im Schwerpunkt an einer an der Decke befestigten Kette auf. Die Thüre während der ganzen Dauer der Schmelzzeit um der Krücke willen offen stehen zu lassen, ist schon der starken Abkühlung wegen nicht ratsam. Die Erfahrung muss bei der Arbeit leiten, über die sich nicht wohl feste allgemeingültige Vorschriften geben lassen. Ist der ganze Betrag der Thierstoffe oder Kohle allmählich eingebracht, wozu wenigstens zwei Stunden gehören, so giebt man noch kurze Zeit, höchstens $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde Feuer, um die Wirkung zu vervollständigen, und schöpft dann die im breiigen Fluss befindliche Masse mit einem eisernen Löffel in Formen, wo sie in Kuchen erstarrt.

Das Gewicht der Schmelzen beträgt im Durchschnitt wenig mehr, als das der verarbeiteten Potasche. Es lassen sich in 24 Stunden 6 Schmelzen bei grösseren Oefen zu 250 Kilogr., bei kleinen zu 100 bis 120 Kilogr. fertig machen, so dass jede Schmelze etwa 4 Stunden in Anspruch nimmt, eine Schmelzdauer, die jedoch oft auf 5 und 6 Stunden steigt, je nach dem Gang des Feuers, nach der Natur der Rohstoffe, sowie der Geschicklichkeit des Arbeiters.

Wie bei allen Schmelzarbeiten mit Alkalien werden die feuerfesten Gewölbe und Seitenmauern des Ofens merklich von dem sich verflüchtigen Alkali angegriffen. Ungleich bedeutender ist aber der Angriff der gusseisernen Schalen, indem das Metall in Folge der chemischen Reactionen beim glühenden Fluss reichlich in die Schmelze übergeht. Dieser Uebergang beruht auf der Bildung von Schwefeleisen in der Glühhitze, theils aus dem schwefelsauren Kali der Potasche, welches im Feuer reducirt wird, theils aus dem Schwefel der Thierstoffe. Beim Beschicken ohne Zusatz von Eisen werden Schalen, bei einer Eisenstärke von mehreren Zollen, zuweilen schon nach 10 bis 12 Schmelzungen durchlöchert, wohl nur bei undichtem, porösem Guss. Auch Schalen von gutem Guss halten nicht viel über 100 Schmelzungen aus. Bei Zusatz von Eisen zur Beschickung ist der Angriff gemässiger, aber immer noch sehr beträchtlich. Nach Beobachtungen von Fleck betrug der Gewichtsverlust dreier Schalen, bei Beschickungen mit je 8 Pfund Eisen:

Abnutzung
der Schalen.

	Anzahl der Schmelzungen	Gewichtsverlust	
		überhaupt Kilogr.	durchschnittlich auf eine Schmelzung Kilogr.
erste Schale	279	335	1,20
zweite Schale	343	240	0,70
dritte Schale	405	233	0,57

In einem anderen Falle hatte eine Schale von 30 Centner 700 Schmelzungen bei Beschickungen mit Eisenzusatz ausgehalten, bis sie unbrauchbar wurde; sie wog dann noch 15 Centner, hatte mithin im Ganzen 25 Centner und für jede Schmelzung zwischen 1 und 2 Kilogr. an Gewicht verloren.

Bei Anwendung von Birnen ist der Gang der Schmelzarbeit nicht wesentlich verschieden, nur dass die Beschickungen viel kleiner sind und nicht über $1\frac{1}{2}$ Centner betragen. Es werden in 24 Stunden 6 Schmelzen fertig bei einem Aufwand von 1 Klafter (3,38 Cubikm.) Tannenholz auf 24 und ebensoviel Buchenholz auf 32 Schmelzen.

Auslaugen und Krystallisiren.

Die
Schmelze.

Die erstarrte Schmelze ist eine harte, spröde Masse von schwarzer ins Grüne gehender Farbe, in feuchter Luft unter Geruch nach Ammoniak und Blausäure zerfliesslich, die an Wasser reichlich lösliche Theile abgiebt und etwa den vierten oder fünften Theil ihres Gewichtes eines unlöslichen schwarzen Rückstandes lässt. Diese Schmelze besteht im löslichen Theil aus den gebildeten Cyanverbindungen des Kaliums, namentlich Cyankalium und Schwefelcyankalium, und den zum Theil veränderten Salzen der überschüssigen Potasche; im unlöslichen Theil aus Kohle von den Thierstoffen, Eisen und Schwefelverbindungen desselben, Kieselerdeverbindungen nebst phosphorsauren Salzen. Karmrodt erhielt bei der Analyse einer Mittelprobe von 10 Schmelzen aus 100 Potasche, 10 Eisen und 100 Gwthln. Thierstoffen (40 Gwthle. Lumpen, 30 Flechsen und 30 Leder):

Cyankalium	8,20	Uebertrag	74,37
Schwefelcyankalium	3,33	Kieselerde	3,10
Cyansaures Kali	2,46	Unlöslicher Rückstand	18,11
Kohlensaures Kali und Natron	57,56	Rest	4,42
Schwefelsaures Kali	2,82		
	<u>74,37</u>		<u>100,00</u>

Wie sich von selbst versteht, wechselt der Gehalt an diesen Bestandtheilen je nach der Art der Ingredienzien und dem Gang der Schmelzarbeit in gewissen Grenzen und ist dies Beispiel nicht für alle Fälle massgebend. — Die Schmelze hat die Eigenschaft, unter Einwirkung des Cyankaliums auf das vorhandene Eisen oder dessen Verbindungen durch geeignete Behandlung mit heissem Wasser unter Hinterlassung jenes schwarzen Rückstandes eine Lösung zu geben, aus welcher beim Abdampfen Blutlaugensalz anschießt. Die folgenden Arbeiten zielen daher, insofern die Schmelze nur Cyankalium enthält, erst auf die eigentliche Bildung desjenigen Salzes hin, welches Zweck der Fabrikation ist. Diese Bildung beruht auf einer Umwandlung des Cyankaliums durch das metallische Eisen (oder dessen Verbindungen) in Cyaneisenkalium unter dem Einfluss von Wasser und Wärme. Diese Umwandlung geht nicht plötzlich vor sich, sondern bedarf einer gewissen Zeit. Es kann daher die Behandlung der Schmelze mit Wasser nicht eine blosse Auslaugung, sie muss vielmehr zu gleicher Zeit eine Digestion sein, während welcher die das Cyaneisenkalium bildenden Bestandtheile aufeinanderwirken. Bei dieser Digestion wird der grösste Theil des Cyankaliums rasch und gleich zu Anfang umgesetzt, das übrige sehr langsam und allmählich, während ein gewisser Rest selbst tagelang widersteht; diese unvollständige Umsetzung bedingt unter gewöhnlichen Umständen einen Verlust, der bis zu 7 Proc. des zu erwartenden Blutlaugensalzes steigen kann (R. Hoffmann). Der Rest des Cyankaliums verschwindet und geht sofort ebenfalls in Cyaneisenkalium über, wenn man aus der Schmelze gewonnene Lauge über Nacht über einer grösseren Menge gefällten kohlensauren Eisenoxyduls stehen lässt (R. Hoffmann).

Was die Abscheidung des Blutlaugensalzes durch Krystallisation anbelangt, so wird diese in hohem Grad durch die Schwerlöslichkeit dieses Salzes in Laugen gefördert, welche viel kohlensaures Kali enthalten. Ein Gemenge von 90 Grm. gereinigter Potasche mit 15 Grm. Cyaneisenkalium in Wasser zu einer Lauge von 32° B. gebracht, gab nach deren Auskrystallisiren eine Mutterlauge, worin noch 1 Grm. Cyaneisenkalium gelöst war. Ebenso gaben 100 CC. Lauge des gewöhnlichen Fabrikbetriebs eine Mutterlauge mit nur 0,6 Grm. Cyaneisenkalium (R. Hoffmann). Auch dieser geringe Rückhalt scheidet sich nach einer Concentration der Mutterlauge auf 40° B. in zweiter Krystallisation fast vollständig ab. — Nach diesen Erscheinungen richtet sich nun die Ausföhrung.

Die in faustgrosse Stücke zerschlagene Schmelze wird in gusseisernen Kesseln, oder in eisernen Pfannen mit Wasser (in der Folge mit den Waschwassern der vorhergehenden Operationen) 12 bis 24 Stunden lang über Feuer oder durch Einleiten von Dampf erhitzt, in einigen Fabriken bis zum Sieden, gewöhnlicher und besser auf 60° bis 80° auch wohl 90° C. Allmählich zergehen die harten Schmelzbrocken, während

die Lauge ebenso an Grädigkeit zunimmt. Wenn man beim Umrühren keine festen Stücke mehr fühlt und die Lauge eine Dichte von 20° bis 24° B. zeigt, so sieht man die Digestion als beendet an, lässt die Flüssigkeit 4 Stunden lang in Ruhe bis sich der unlösliche Rückstand zu Boden gesetzt und zieht die klare Lauge ab. Der Bodensatz wird noch zweimal mit Wasser nachgewaschen*) um ihn zu erschöpfen; die dünnen Waschwasser verwerthet man das nächste mal zum Digeriren neuer Schmelze.

Blutlauge.

Die gewonnene erste oder rohe Lauge, die sogenannte „*Blutlauge*“, ist meist von grüner oder schwarzgrüner Farbe, welche von einer Verbindung des Schwefelkaliums mit Schwefeleisen herrührt. Diese Verbindung ist die S. 443 besprochene oder eine ganz analoge**); sie wird beim Erhitzen der Lauge zum Sieden braun, bei stärkerer Verdünnung farblos und neigt zur Bildung von Gallerte. Damit grün gefärbte Lauge entwickeln während des Verdampfens dauernd Ammoniak. Die Rohlauge kommt nun in die mit dem abziehenden Feuer des Schmelzofens (s. Fig. 161) geheizten Pfannen, am besten zwei, von denen die eine als Vorwärmer dient, zum Verdampfen. Wenn sie die Dichte von 32° B. erreicht hat, so zapft man sie in hölzerne Ständer oder Krystallisirkästen, worin mit dem Erkalten der erste Anschuss stattfindet. Wenn dieser beendet, schlägt man die gewonnenen reichlichen aber unansehnlichen kleinen und graulich gefärbten Krystalle, das sogenannte *Rohsalz*, in Weidenkörbe zum Abtropfen und überliefert es der Reinigung durch Umkrystallisiren.

Rohsalz.

Schmiersalz.

Die vom Rohsalz gebliebene erste Mutterlauge unterliegt der zweiten Concentration auf 40° B. und giebt in der folgenden, also zweiten Krystallisation einen noch feinkörnigeren weit unreineren Anschuss als die erste, das „*Schmiersalz*“. Die hierbei gewonnene zweite Mutterlauge enthält nur noch verschwindende Antheile von Blutlaugensalz, die nicht weiter berücksichtigt werden, aber den ganzen Betrag der überschüssigen Potasche. Hat man mit chlorkaliumreicher Potasche gearbeitet, so lässt man auch eine dritte Krystallisation eintreten, die dann Chlorkalium mit etwas schwefelsaurem Kali und Spuren von Blutlaugensalz liefert. War die Potasche sehr natronhaltig, so schießt das bekannte Doppelsalz von kohlen-saurem Natron mit kohlen-saurem Kali oft in sehr grossen Krystallen wie Alaun an. In jedem Fall wird die Mutterlauge, ob eine dritte Krystallisation eintritt oder nicht, zu Blaukali verarbeitet.

*) Gentele bewerkstelligt das Auswaschen des Rückstandes durch Filtration in einem eisernen Kessel mit einer zollweiten Oeffnung im Boden, über welcher ein Senkboden mit einer 3 bis 4 Zoll dicken Schicht Asche zu liegen kommt. Es sollen auf diesem Wege weniger schwache Waschwasser erhalten werden.

**) R. Hoffmann fand ihre Zusammensetzung = Fe K S_2 .

Gentele umgeht die zweite Krystallisation, indem er das Blutlaugensalz gleich beim ersten Versieden der Rohlauge vollständig durch Soggen ausscheidet. Sobald die Rohlauge die Dichte von 35° B. erreicht hat, beginnt die Abscheidung des Blutlaugensalzes in nadelförmigen Krystallen, die während der ganzen Dauer des Siedens fortfahren sich zu bilden. Man schöpft sie von Zeit zu Zeit heraus und giebt sie auf einen Trichter oder Korb zum Abtropfen. Hat die Lauge die Dichte von 50° B. erreicht, so unterbricht man das Sieden, lässt sie während der Nacht erkalten, wo sich ein Rest Blutlaugensalz abscheidet, und zieht die Mutterlauge ab, die dann sofort auf Blaukali verarbeitet wird. Man gewinnt auf diese Weise gar kein Schmiersalz, sondern nur eine einzige Sorte Rohsalz, welches allerdings etwas mehr schwefelsaures Kali enthält, als das gewöhnliche.

Auslaugen
nach
Gentele.

Die beiden nach dem gewöhnlichen Verfahren gewonnenen Krystallisationen von Blutlaugensalz, das Rohsalz und das Schmiersalz, sind nur unverkäufliche Zwischenproducte und unterliegen dem Reinigungsverfahren durch Umkrystallisiren. — Was zuerst das Schmiersalz anbelangt, so wird dieses in Wasser gelöst und mit der Dichte von 30° zum Krystallisiren hingestellt: es scheidet sich ein dem Rohsalz entsprechendes Blutlaugensalz aus (womit man verfährt wie mit ersterem) und bleibt eine Lauge, die auf 40° B. verdampft einen Anschuss eines perlmutterglänzenden in Nadeln krystallisirten Doppelsalzes von Chlorkalium mit Cyankalium ausscheidet, welches nach dem Trocknen an die Alaunfabriken verwerthbar ist. — Das Rohsalz und das aus dem Schmiersalz hergestellte gleichwerthige unreine Blutlaugensalz werden in der Wärme in so viel Wasser gelöst, dass eine Lauge von 32° B. entsteht. Sie ist durch Antheile des unlöslichen schwarzblauen Rückstandes getrübt, welche sorgfältig durch Absitzenlassen oder Filtration abgeschieden werden müssen, weil sie sonst dem Ansehen des zu erzeugenden Reinsalzes schaden. Im Handel ist man ausserdem nicht bloß an reine, sondern auch an möglichst regelmässige grosse und klare Blutlaugensalzkrystalle gewöhnt, die sich nur durch vorsichtiges und langsames Anschliessen erhalten lassen. Die klare Lauge wird daher in hölzerne Kufen, oder in tiefe eiserne mit schlechten Wärmeleitern umgebene Krystallisirgefässe abgelassen und bleibt etwa acht Tage lang der langsamen Abkühlung überlassen. Nach dieser Zeit ist die Abscheidung der Krystalle vollendet, denen nur noch die gewünschte Grösse und Ausbildung fehlt. Man lässt sie daher vorerst unberührt und zapft lediglich die Lauge ab. Diese Lauge (auch das Waschwasser vom Auswaschen des schwarzblauen Bodensatzes) dient nun für die Folge zum Auflösen des Rohsalzes, wie zu Anfang das Wasser. Hat man auf diese Weise eine zweite Lösung bereitet und concentrirt, so füllt man damit die Krystallisirgefässe wieder an, worauf die zuerst gebildeten Krystalle fortwachsen. So fährt man fort bis die an der Wand der Gefässe sitzende Rinde aus grossen wohlausgebildeten Krystallen 3 bis 4 Zoll dick ist, die man ausschlägt, abspült und trock-

Reinsalz.

Reinsalz.

net. Wenn die Laugen 6 bis 8 mal hinter einander zur Auflösung und Umkrystallisiren des Rohsalzes gedient haben, sind sie zu unrein für diesen Zweck und werden auf Schmiersalz verwendet. — Von jeher ist es üblich gewesen das Blutlaugensalz auch in trauben- oder kolbenförmigen Krystallmassen in den Handel zu bringen; zu dem Ende hängt man einzelne Krystalle über hölzerne Stäbe an Bindfaden so lange in die aufeinander folgenden Laugen, bis schöne Kolben von 10 bis 15 Kilogr. Gewicht entstanden sind. Zuweilen ist es erforderlich, das Salz, wenn es nicht rein genug ist, ein zweitesmal umzukrystallisiren. Man hat die Erfahrung gemacht, dass das Blutlaugensalz hier und da mit grüner Farbe anschießt. Es kann dies, wenn die Krystalle dabei trüblich sind, von der Einmischung jener schwarzblauen Trübung herrühren. Sind die Krystalle klar, so ist die Ursache eine andere, nach Gentele der Gerbstoff der hölzernen Geräthe und Gefässe, welcher in der gelben Lauge eine äusserst zarte, tintenartig zertheilte, nicht abfiltrirbare Fällung von blauer oder grüner Farbe erzeugt. Sie wird durch Zusatz von etwas arseniger Säure oder rothem Blutlaugensalz (s. u.) zur Lauge leicht beseitigt. Die gewöhnlichste Ursache der grauen Farbe der Lauge und des Blutlaugensalzes dürfte jedoch die in der Schmelze enthaltene Verbindung von Schwefeleisen mit Schwefelkalium sein, wovon ein geringer Antheil den genannten Produkten leicht anhaftet.

Beschaffenheit.

Das für den Handel bestimmte Blutlaugensalz oder „*Reinsalz*“ bildet Krystalle, deren Farbe vom hellcitrongelben bis ins orangefarbene geht. Je verworrener die Krystallisation durch Zwillingsbildungen, Flächenabsonderungen und Verwachsungen, um so heller im allgemeinen, je regelmässiger und klarer, um so dunkler die Farbe. Man will ferner gefunden haben, dass dunkle Krystalle vorzugsweise dann entstehen, wenn man mit verkohlten Thierstoffen, und umgekehrt hellfarbige, wenn man mit unverkohlten arbeitet. Wo die Abnehmer orangefarbenes Salz vorziehen, färbt man es oft künstlich durch Zusatz einer alkalischen Abkochung von loharen Lederschnitzeln zur Lauge.

Die Behandlung der Schmelze mit Wasser liefert nach Obigem immer dreierlei Producte: den unlöslichen Rückstand, „*Schwärze*“ oder „*Satz*“ genannt; aus dem löslichen Theil, neben dem „*Blaukali*“ noch das *Blutlaugensalz*.

Die Schwärze.

Natur.

Ein Theil des Bestandes der Potasche (s. S. 554), ein Theil des Aschenbestandes der Thierstoffe, namentlich die denselben als Staub und Erde anhängenden Unreinigkeiten, ein Theil des zugesetzten Eisens oder Hammerschlags, endlich Thon und Eisen der durch das Schmelzen angegriffenen Ofenbestandtheile, bilden verschiedene in der Lauge schwer oder unlösliche Verbindungen, die nach dem Auswaschen mit einem Antheil Kohle der Thierstoffe, die noch 0,3 bis 1 Proc. Stickstoff enthält,

als schwarze, zarte Masse — Schwärze — zurückbleiben. Nach dem fabrikmässigen Auswaschen giebt die Schwärze an kaltes Wasser so gut wie nichts mehr, an heisses Wasser nur noch Spuren von Blutlaugensalz und etwas wenig von sonstigen Alkalisalzen ab.

Bei der grossen Abweichung in der Beschaffenheit und Wahl der Potasche und der Thierstoffe, sowie der Vorschriften, wonach man arbeitet und bei der Zufälligkeit der Einnischung von aussen lässt sich im Voraus ein sehr schwankender Betrag des unlöslichen Rückstandes der Schmelze erwarten, wie er sich denn auch betriebsmässig herausstellt. R. Hoffmann fand ihn bei einer Reihe von Versuchsschmelzungen im Grossen mit verschiedenen Rohstoffen, wie folgt:

Bestand der Schwärze.

B e s c h i e k u n g			Hitzgrad	Unlöslicher Rückstand pr. Ctr. der Schmelze
Alkalische	an Thierstoffen	an Eisen		
160 Pfd. Blaukali . . .	190 Pfd. Lumpen . .	0	mässig	30,1
160 „ „ . . .	190 „ „ . .	15 Pfd. *)	ebenso	35,0
100 „ reine Potasche	190 „ „ . .	0	ebenso	16,0
100 „ „ „	190 „ „ . .	0	ebenso	16,3
100 „ „ „	190 „ „ . .	15 Pfd. *)	ebenso	24,8
100 „ „ „	190 „ „ . .	10 „	ebenso	19,5
100 „ „ „	190 „ „ . .	0	stark	20,5
100 „ „ „	250 „ „ . .	0	mässig	17,0
160 „ „ „	120 „ Horn . . .	0	stark	14,2
160 „ Blaukali . .	192 „ „ . . .	0	ebenso	34,0
160 „ reine Potasche	192 „ Schlichtspähne	0	sehr stark	18,3
100 „ „ „	100 „ Lumpen . .	25 Pfd.	ebenso	33,2
100 „ „ „	100 „ „ . .	40 „	ebenso	31,2

*) In diesen beiden Fällen Hammerschlag, sonst metallisches Eisen.

also zwischen 14 und 35 Proc. der Schmelze verschieden. Karmrodt erhielt von zwei Schmelzen, welche gleichviel (16,3 Proc.) Blutlaugensalz gaben, von der einen mit Lumpen 20,3 Proc., von der anderen mit Horn 14,8 Proc. gut getrockneten Rückstand und im Durchschnitt von je 10 Schmelzen mit:

	Lumpen	Horn	Haaren	Leder	schlechter Thierkohle
Proc. Schwärze . .	28,3	18,7	23,0	35,1	38,7

Nach einer ungefähren Berechnung stammen davon:

Bestand der
Schwärze.

bei Schmelzen aus:	Lumpen	Horn	Haaren	Leder
aus den Thierstoffen selbst .	7,7	1,0	5,0	4,7
aus zufälligen Einmischungen	20,6	17,7	18,0	30,4
	28,3	18,7	23,0	35,1

Wie ebenfalls aus der Entstehung dieser Rückstände hervorgeht, enthalten sie neben der Kohle, im unverbrennlichen Theil also, eine reiche Auswahl von Basen und Säuren, nämlich: Kali, Natron, Kalk; Bittererde, Eisenverbindungen und metallisches Eisen, Mangan, Kupfer, ferner Kohlensäure, Kieselerde, Phosphorsäure, Schwefelsäure; endlich Schwefel, Chlor und Cyan. Die näheren Bestandtheile, zu denen sich diese Stoffe gruppieren, sind vornehmlich: Kohlenrückstand der Thierstoffe, zusammengesetzte Silicate der Erden und Alkalien, Schwefeleisen, phosphorsaure Salze und Chlorverbindungen. Brunnquell erhielt von 100 Gwthln. Schwärze 15,5 Kohle und 84,4 unverbrennliche Theile. R. Hoffmann untersuchte die Rückstände der schon oben erwähnten Versuchsschmelzen auf den Gehalt an Kohle, Kieselerde und Kali mit folgendem Ergebniss für bei 110° getrocknete Schwärze:

Schwärze	Kohle Proc.	Kieselerde Proc.	Kali Proc.	Die Schmelze war gewonnen aus:
Vom gewöhnlichen Fabrikbetrieb				
No. 1	—	20,8	17,3	Roher Potasche, Horn, Lumpen und Hammerschlag.
No. 2	24,7	22,3	11,6	Reiner Potasche u. Lumpen.
No. 3	—	13,8	5,6	Reiner Potasche, Horn, Schlappen von Sand befreit.
Von Versuchen im Kleinen:				
No. 4 kalt gewaschen	32,9	24,3	11,0*)	Wie Nro. 2.
No. 5 heiss „	23,1	14,3	4,3	Reiner Potasche und Horn.
No. 6 „ „	11,5	28,3	16,6	Blaukali und Horn.
No. 7 „ „	39,3	15,0	8,7	Reiner Potasche u. Schlichtspähnen.
No. 8 „ „	—	15,8	3,5	Wie Nro. 3.
No. 9**) kalt { a.	—	1,0	6,7	Blaukali von Nro. 3, Horn
gewaschen { b.	—	28,8	13,5	u. ungereinigten Lumpen. Ebenso

*) Neben 4,0 Natron. **) a. in heissem Wasser löslich; b. darin unlöslich.

Eine eingehendere Untersuchung der Schwärzen von drei Schmelzen aus verschiedenen Thierstoffen und zwar derselben S. 568 erwähnten Schmelzen hat Karmrodt geliefert; er fand:

Bestand der Schwärze.

	Schwärze der Schmelzen aus:		
	Horn	Lumpen	Leder
Kohle	6,10	4,22	9,19
Kali	12,18	16,70	10,22
Kalk	16,20	18,45	19,66
Bittererde	2,15	1,27	0,97
Eisenoxyd und metallisches Eisen . .	16,14	2,12	3,10
Thonerde	4,80	10,24	14,17
Mangan	0,42	0,06(?)	0,72
Kupfer	Spur	0,42	0,02(?)
Kieselerde	21,14	29,70	26,45
Schwefelsäure	1,27	0,16	1,85
Phosphorsäure	10,45	6,44	4,92
Rest *)	9,15	10,22	8,73
	100,00	100,00	100,00

*) Schwefel, Chlor, Cyan, Kohlensäure und Verlust.

Natron ist in diesen Analysen nicht bestimmt, aber in der Schwärze doch wohl vorhanden gewesen. Eine sehr auffallende Thatsache ist der hohe Gehalt der Schwärze an Kali; es ist grösstentheils Bestandtheil unlöslicher Silicate. — Beim Liegen an der Luft nehmen die feuchten Schwärzen Sauerstoff auf, das Schwefeleisen verwandelt sich in schwefelsaures Eisenoxydul, welches sich dann mit den kalihaltigen Silicaten zu schwefelsaurem Kali umsetzt. — Lässt man die Schwärze mit Schwefelsäure angemacht mehrere Wochen in der Luft stehen, so bildet sich ebenfalls schwefelsaures Kali; fügt man dann schwefelsaure Thonerde hinzu, so erhält man Alaun, bis zum gleichen Gewicht der Schwärze und darüber. Auch durch Glühen der Schwärze bis zur Verzehrung des Kohlengehalts lässt sich schwefelsaures Kali ausziehen; ein Zusatz von Kalk ist ohne besonderen Einfluss dabei. In allen diesen Fällen erhält man nur die Hälfte bis $\frac{2}{3}$ des Kalis wieder, was die Arbeit nicht lohnt. Es bleibt nur die Verwerthung als Dünger, zu welcher Anwendung die Schwärzen durch ihren Gehalt an Kali, Phosphorsäure und aufgeschlossene Kieselerde recht geeignet sind. Immerhin sind sie eine Quelle eines grossen

Verhalten.

Verlustes, denn wenn eine Anstalt täglich 30 Ctr., also jährlich 9000 Ctr. Schmelze erzeugt, so hinterlassen diese (zu 24 Proc. gerechnet) 2160 Ctr. Schwärze mit 200 Ctr. (6 Proc.) Kali.

Das Blaukali.

Gewinnung.

Nach der Abscheidung des Blutlaugensalzes aus dem auflöslichen Theil der Schmelze verbleiben in den Mutterlaugen die löslichen Salze des nicht in Cyanverbindungen übergegangenen Theils der zugesetzten Potasche, nebst den löslichen Theilen aus der Asche der Thierstoffe. Wie schon im Vorhergehenden erwähnt, werden diese Mutterlaugen stets in trockne Salzmassen verwandelt und beim Schmelzen wieder zugesetzt. Man concentrirt die Mutterlaugen entweder zuerst in gewöhnlichen von unten geheizten Pfannen, bis sie dickflüssig werden und anfangen stark aufzuschäumen, worauf sie in einer zweiten Pfanne mit überschlächtigem Feuer zur völligen Trockne gebracht werden; oder, wie ziemlich allgemein geschieht, man verdampft sie in ein und derselben in einem Flammofen eingemauerten Pfanne mit überschlächtigem Feuer in einer einzigen Arbeit zur Trockne. Stets benutzt man das abgängige Feuer der Schmelzöfen zur Heizung.

Bei dem Versieden zur Trockne findet ein nicht unbedeutender Verlust an Kali statt, welches durch den Zug mit fortgeführt wird, ein Verlust, der bei Anwendung von überschlächtigem Feuer allein grösser ist, als wenn man sich anfangs gewöhnlicher Pfannen bedient*). Das weggeführte Kali findet sich theilweise als staubiger Anflug in den Zügen der Flammöfen wieder. — Bei der Nothwendigkeit, viel mehr Potasche zuzusetzen als die Blutlaugensalzbildung an und für sich erheischt, und der Nothwendigkeit diesen Ueberschuss immer wieder zu Gute zu machen, befindet sich im Betrieb ein gewisser Betrag von alkalischen Salzen im todtten Kreislauf, der ununterbrochen von Schmelze zu Mutterlauge, von Mutterlauge zu Blaukali und vom Blaukali wieder in die Schmelze zurückkehrt. Bei diesem ununterbrochenen Wandel und dem Ersatz der verbrauchten Kalisalze durch Zusatz von frischer Potasche, wobei immer Kali in das Blutlaugensalz und in die Schwärze, die Nebenbestandtheile der Potasche aber mehr und mehr in die Mutterlaugen und von da in das Blaukali gehen, ist es natürlich, dass der chemische Bestand des Blaukalis sich von Schmelzung zu Schmelzung ändert und zwar verschlechtert, zuletzt bis zur Unbrauchbarkeit. Chemischer Bestand und Mischungsverhältnisse sind daher davon abhängig, wie oftmal das Blaukali gebraucht worden.

Bestand.

Nach den Hauptbestandtheilen ist Blaukali von R. Hoffmann und Brunnquell untersucht:

*) Es verschwinden auf 100 Pfd. erzeugten Blutlaugensalzes durchschnittlich, je nach der Art des Eindampfens, 125 bis 150 Pfd. Potasche. (Gentile.)

	R. Hoffmann					Brunn- quell
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kohlensaures Kali	44,10	84,00	71,00	82,40	75,15	71,9
Kieselsaures „	20,37*)	9,07	9,48	7,66	8,79	11,9
Schwefelkalium, einfach .	8,76	6,21	1,40	3,85	8,30	4,3
Chlorkalium			13,05	7,16	10,13	—
Unlösliches	26,77	0,72				1,6
Wasser			5,07			2,1
Rest						8,2**)
	100,00	100,00	100,00	101,07	102,37	100,0

Bestand des
Blaukali.

*) Mit 7,95 Kieselerde. **) Phosphorsaures Kali, schwefelsaures Kali, Chlorkalium und Schwefelcyankalium.

1. und 3. aus dem gewöhnlichen Fabrikbetrieb. Die folgenden aus Versuchsschmelzen und zwar 2. mit reiner Potasche und Lumpen; 4. mit 100 Pfd. Horn und ebensoviel Schlappen; 5. das vorige, zum zweitenmal verwendet, mit 70 Pfd. Horn und 130 Pfd. Lumpen; 6. aus dem gewöhnlichen Betrieb mit Potasche von 75,6 Proc., einmal gebraucht. (No. 5 entspricht der Schwärze No. 9 S. 569.)

Eine ausführlichere Analyse von Blaukali giebt Karmrodt:

Kohlensaures Kali . .	52,75	Uebertrag . .	89,10
Kieselsaures „ . .	16,57 ¹⁾	Ferrocyankalium . . .	2,84
Phosphorsaures Kali .	2,04 ²⁾	Schwefelcyankalium . .	Spur
Schwefelsaures „ . .	4,34	Chlorkalium	1,15
Kali	7,22	Unlösliches ³⁾	3,86
Schwefelkalium . . .	6,18	Rest ⁴⁾	3,07
Zusammen	89,10	Im Ganzen	100,02

¹⁾ Si O₃ 3 KO. ²⁾ Dreibasisch. ³⁾ Kieselerdehaltig. ⁴⁾ Organische Substanz Wasser und Verlust.

Blutlaugensalz.

Das krystallisierte Blutlaugensalz bildet grosse tafelförmige Krystalle des viergliedrigen Systems aus wasserhaltigem Cyaneisenkalium mit kleinen und wechselnden Mengen von kohlensaurem und schwefelsaurem Kali behaftet.

Aus rohen
Thier-
stoffen;
ältere An-
gaben

Was die Ausbeute an diesem Erzeugniss betrifft, so wird sie nach älteren Autoren für 100 Theile Schmelze angegeben und zwar von:

Höfflmayr und Prückner		Gentele
Blut	aus Harn	durch- schnittlich
	zu 8 Proc.	zu 9 bis 10 Proc. zu 16 Proc.

nach
Karmrodt.

Karmrodt hat in einer Reihe von Schmelzungen im Grossen den Betrag des gewonnenen Blutlaugensalzes genauer zu ermitteln gesucht. Seine Beobachtungen beziehen sich auf Schmelzen unter seiner eigenen Leitung gewonnen und auf solche aus fremden Fabriken. Die ersteren sind mit je 500 Pfd. Potasche (oder mit Gemengen von 400 Pfd. Blaukali mit 100 Pfd. Potasche, sowie von 350 Pfd. Blaukali und 150 Pfd. Potasche) ausgeführt; das durchschnittliche Gewicht der Schmelzen betrug 500 Pfd. Er erhielt für unverkohlte Thierstoffe folgende Zahlenwerthe:

Thierische Rohstoffe		Blutlaugensalz	
Art	Menge	in 10 Schmelzen	Mittel von 10 Schmelzen
	Pfd.	zusammen Pfd.	Proc.
Lumpen, trockne; beste Qualität	500	761	15,22
Horn, rein, von Kamm- u. Knopfmachern	500	813	16,26
Kuh- und Kälberhaare	500	597	11,94
Lederabschnitzel	600	676	13,52

Die folgenden, aus fremden Fabriken bezogenen Schmelzen sind sämmtlich mit 100 Pfd. Potasche gewonnen:

Thierische Stoffe		Blutlaugen- salz
Art	Menge Pfd.	
		Proc.
Blut, scharf getrocknet . .	150	17,95
Gemischte Thierstoffe*) .	175	18,11
Leder	175	12,80
Horn	175	16,00
Wollene Lumpen	150	12,19

*) 50 Pfd. Horn, 50 Pfd. Lumpen und 75 Pfd. Leder.

Fleck erhielt in 459 von ihm durchgeführter Schmelzungen in nach Fleck
Oefen mit birnförmigen Kesseln bei einer jedesmaligen Beschickung von

		Lumpen	22,1 Kilogr.
Potasche	11,0 Kilogr.	Schlappen . . .	11,0 "
Blaukali	26,4 "	Thierkohle . . .	4,2 "

37,4 Kilogr. Alkali mit zusammen . . . 37,3 Kilogr.
Thierstoffen und 3,7 Kilogr. Eisen, also einem Gesamtgewicht von 78,4
Kilogr. Beschickung, im Ganzen 1904,2 Kilogr. Blutlaugensalz, also
4,15 Kilogr. im Mittel für jede Schmelze. Nimmt man das Gewicht der
Schmelze zu dem des angewendeten Alkalis (37,4 Kilogr.) an, so entspricht
diese Ausbeute sehr nahe 11 Proc. der Schmelze.

Bei Schmelzen mit Thierkohlen allein erhielt Karmrodt unter den- Aus Thier-
selben Bedingungen wie oben (S. 573) folgende Werthe: kohlen;
nach
Karmrodt:

Thierstoffe		Blutlaugensalz	
Art	Menge	Mittel von	in
	Pfd.	10 Schmelzen	10 Schmelzen
		Proc.	Gewicht Pfd.
Kohle von gutem Horn*) .	400	16,23	811
Kohle**) v. guten Lumpen	425	17,57	878

*) 90procentig. **) 75procentig.

Nach Gentele endlich geben Thierstoffe unverkohlt höchstens nach
16 Proc., die daraus gewonnene Kohle 13,4 Proc. der Schmelze an Blut- Gentele.
laugensalz.

Erfahrungssätze und Betriebsregeln.

Die vorstehenden Betriebsergebnisse erweisen mehrere auffallende von den Praktikern anerkannte Thatsachen. Zuvörderst die, dass die Thierstoffe im unverkohnten Zustande nicht immer grössere Ausbeute geben und dass, wo es geschieht, der Unterschied unerheblich ist; ferner dass die Ausbeute starken Schwankungen unterworfen ist, wie aus der Natur der Rohstoffe sich erklärt, von 10 oder 11 Proc. der Schmelze bis zu 18 Proc. und darüber. Die Ausbeute hängt mithin, wie man daraus schliessen muss, von einer Anzahl verschiedener Bedingungen ab, die bei dem Schmelzprocess zusammenwirken und im Endresultat sich im Einzelnen verwischen. Zur Ermittlung und Erkenntniss dieser Bedingungen hat R. Hoffmann eine Reihe von Versuchen im fabrikmässigen Massstab ausgeführt, woraus nacheinander folgende Hauptsätze hervorgehen:

Natur der Thierstoffe.

1. Die Verschiedenheit der Rohstoffe ist unter gleichen Umständen von grossem Einfluss auf die Menge des gebildeten Cyankaliums sowohl als des Schwefelcyankaliums, obwohl dieser Einfluss keineswegs genau im Verhältniss zum Stickstoffgehalt der Rohstoffe steht; R. Hoffmann erhielt beim Schmelzen mit reiner Potasche von 100 Gwthln. folgender Thierstoffe:

	Cyankalium als solches Gwthle.	Cyankalium als Schwefelcyankalium Gwthle.	Auf 100 Cyankalium als solches kommen Cyankalium als Schwefelcyankalium
Horn	18,9	1,67	9
Lumpen	12,5	1,78	14
Schlappen	8,0	1,30	16
Schlichtspähne	7,0	0,54	8

Gang der Cyankaliumbildung.

2. Die Bildung von Cyankalium schreitet mit dem allmählichen Zusatz der Thierstoffe ziemlich gleichmässig vor.

Einer Beschickung von 160 Pfd. Blaukali mit 20 Pfd. Hammerschlag wurden 192 Pfd. Lumpen auf viermal, jedesmal 48 Pfd. zugesetzt. Nach jedem Zusatz wurde die Schmelze auf Blutlaugensalz behandelt und gab nach dem

ersten — zweiten — dritten — vierten Zusatz
18,8 — 15,6 — 14,6 — 12,4 Pfd. Blutlaugensalz auf
100 Pfd. Lumpen. In einem anderen Falle, als man 160 Pfd. reine Pot-

asche mit 15 Pfd. Hammerschlag und 190 Pfd. Lumpen verschmolz, gab die Schmelze auf 100 Pfd. Thierstoff nachdem zugesetzt waren: Erfahrungssätze.

Pfund Lumpen					
10	2 × 10	4 × 10	8 × 10	16 × 10	19 × 10
10,25	12,70	13,08	12,04	13,60	12,50

Pfund Blutlaugensalz.

Ebenso in einem dritten Versuch, mit 160 Pfd. reiner Potasche und 250 Pfd. Lumpen, nachdem eingerührt waren, auf 100 Pfd. Thierstoffe:

Pfund Lumpen				
50	2 × 50	3 × 50	4 × 50	5 × 50
13,55	12,80	13,12	14,62	14,52

Pfund Blutlaugensalz.

3. Vergleichende Versuche mit Alkali ungleicher Reinheit wurden angestellt (A) mit 190 Pfd. Lumpen und 15 Pfd. Hammerschlag, das einmal mit 160 Pfd. Blaukali, das anderemal mit ebenso viel reiner Potasche in mässiger Hitze geschmolzen; ferner (B) mit 192 Pfd. Horn und 160 Pfd. Blaukali bez.: mit 160 Pfd. reiner Potasche (ohne Eisenzusatz und bei stärkster Hitze) geschmolzen. Die Versuche ergaben im Mittel von fünf Schmelzen: Reinheit des Alkalis.

	Mit Blaukali *)		Mit gereinigter Potasche	
	Proc. der Schmelze	Von 100 Thierstoffen	Proc. der Schmelze	Von 100 Thierstoffen
	Blutlaugensalz	Blutlaugensalz	Blutlaugensalz	Blutlaugensalz
A.	11,34	10,14	12,27	11,60
B.	19,10	16,12	23,63	20,43

Reinheit des Alkalis scheint daher auf die Ausbeute günstig zu wirken, obwohl die Versuche über die Tragweite dieses Einflusses, wie man sieht, weit auseinandergehen.

4. Einen sehr bedeutenden Einfluss auf die Ausbeute übt die Schmelztemperatur. Eine Beschickung von 120 Pfd. Blaukali, 40 Pfd. Potasche, 152 Pfd. Lumpen und 20 Pfd. Hammerschlag, bei verschiedenen Hitzgraden geschmolzen, ergab im Durchschnitt von je 5 Schmelzen: Schmelztemperatur.

*) Mit 60 bis 70 Proc. kohlensaurem Kali bei Versuch B.

Erfahrungssätze und Betriebsregeln.

Die vorstehenden Betriebsergebnisse erweisen mehrere auffallende von den Praktikern anerkannte Thatsachen. Zuvörderst die, dass die Thierstoffe im unverkohnten Zustande nicht immer grössere Ausbeute geben und dass, wo es geschieht, der Unterschied unerheblich ist; ferner dass die Ausbeute starken Schwankungen unterworfen ist, wie aus der Natur der Rohstoffe sich erklärt, von 10 oder 11 Proc. der Schmelze bis zu 18 Proc. und darüber. Die Ausbeute hängt mithin, wie man daraus schliessen muss, von einer Anzahl verschiedener Bedingungen ab, die bei dem Schmelzprocess zusammenwirken und im Endresultat sich im Einzelnen verwischen. Zur Ermittlung und Erkenntniss dieser Bedingungen hat R. Hoffmann eine Reihe von Versuchen im fabrikmässigen Massstab ausgeführt, woraus nacheinander folgende Hauptsätze hervorgehen:

Natur der
Thierstoffe.

1. Die Verschiedenheit der Rohstoffe ist unter gleichen Umständen von grossem Einfluss auf die Menge des gebildeten Cyankaliums sowohl als des Schwefelcyankaliums, obwohl dieser Einfluss keineswegs genau im Verhältniss zum Stickstoffgehalt der Rohstoffe steht; R. Hoffmann erhielt beim Schmelzen mit reiner Potasche von 100 Gwthln. folgender Thierstoffe:

	Cyankalium als solches Gwthle.	Cyankalium als Schwefelcyankalium Gwthle.	Auf 100 Cyankalium als solches kommen Cyankalium als Schwefelcyankalium
Horn	18,9	1,67	9
Lumpen	12,5	1,78	14
Schlappen	8,0	1,30	16
Schlichtspähne	7,0	0,54	8

Gang der
Cyankalium-
bildung.

2. Die Bildung von Cyankalium schreitet mit dem allmählichen Zusatz der Thierstoffe ziemlich gleichmässig vor.

Einer Beschickung von 160 Pfd. Blaukali mit 20 Pfd. Hammer Schlag wurden 192 Pfd. Lumpen auf viermal, jedesmal 48 Pfd. zugesetzt. Nach jedem Zusatz wurde die Schmelze auf Blutlaugensalz behandelt und gab nach dem

ersten — zweiten — dritten — vierten Zusatz

18,8 — 15,6 — 14,6 — 12,4 Pfd. Blutlaugensalz auf
100 Pfd. Lumpen. In einem anderen Falle, als man 160 Pfd. reine Pot-

asche mit 15 Pfd. Hammerschlag und 190 Pfd. Lumpen verschmolz, gab die Schmelze auf 100 Pfd. Thierstoff nachdem zugesetzt waren: Erfahrungssätze.

Pfund Lumpen					
10	2 × 10	4 × 10	8 × 10	16 × 10	19 × 10
10,25	12,70	13,08	12,04	13,60	12,50

Pfund Blutlaugensalz.

Ebenso in einem dritten Versuch, mit 160 Pfd. reiner Potasche und 250 Pfd. Lumpen, nachdem eingerührt waren, auf 100 Pfd. Thierstoffe:

Pfund Lumpen				
50	2 × 50	3 × 50	4 × 50	5 × 50
13,55	12,80	13,12	14,62	14,52

Pfund Blutlaugensalz.

3. Vergleichende Versuche mit Alkali ungleicher Reinheit wurden angestellt (A) mit 190 Pfd. Lumpen und 15 Pfd. Hammerschlag, das einmal mit 160 Pfd. Blaukali, das anderemal mit ebenso viel reiner Potasche in mässiger Hitze geschmolzen; ferner (B) mit 192 Pfd. Horn und 160 Pfd. Blaukali bez.: mit 160 Pfd. reiner Potasche (ohne Eisenzusatz und bei stärkster Hitze) geschmolzen. Die Versuche ergaben im Mittel von fünf Schmelzen: Reinheit des Alkalis.

	Mit Blaukali*)		Mit gereinigter Potasche	
	Proc. der Schmelze	Von 100 Thierstoffen	Proc. der Schmelze	Von 100 Thierstoffen
	Blutlaugensalz	Blutlaugensalz	Blutlaugensalz	Blutlaugensalz
A.	11,34	10,14	12,27	11,60
B.	19,10	16,12	23,63	20,43

Reinheit des Alkalis scheint daher auf die Ausbeute günstig zu wirken, obwohl die Versuche über die Tragweite dieses Einflusses, wie man sieht, weit auseinandergehen.

4. Einen sehr bedeutenden Einfluss auf die Ausbeute übt die Schmelztemperatur. Eine Beschickung von 120 Pfd. Blaukali, 40 Pfd. Potasche, 152 Pfd. Lumpen und 20 Pfd. Hammerschlag, bei verschiedenen Hitzgraden geschmolzen, ergab im Durchschnitt von je 5 Schmelzen: Schmelztemperatur.

*) Mit 60 bis 70 Proc. kohlen-saurem Kali bei Versuch B.

Erfahrungs-
sätze.

Schmelz- temperatur	Blutlaugensalz	
	Procente der Schmelze	Aus 100 Gwthln. Thierstoffe
Gelinde Hitze	10,48	9,30
Mässige "	12,18	10,78
Stärkste "	14,75	13,52

Eine Reihe anderer Versuche, die jedoch wegen Abweichungen in der Beschickung untereinander nicht streng vergleichbar sind, weisen auf das gleiche Ergebniss hin.

5. Wird auf gleiche Beschickung an Potasche der Zusatz an Thierstoffen vermehrt, so steigt die Ausbeute in stärkerem Verhältniss als der Mehrbetrag an verarbeiteten Thierstoffen. Eine Beschickung aus 160 Pfd. reiner Potasche mit 190 Pfd. Lumpen gab im Mittel von 5 Schmelzen auf 100 Gwthle. Lumpen 12,8 Gwthle., also auf 190 Gwthle. Lumpen 24,4 Pfd. Blutlaugensalz. Darnach sollten 250 Pfd. Lumpen liefern 32,1 Pfd., lieferten aber im Gegenversuch 36,2 Pfd. Blutlaugensalz.

6. Der Betrag der unlöslichen Rückstände der Schmelzen, also der Schwärze, ist bei Anwendung von Blaukali doppelt so gross (24 bis 29 Gwthle. auf 100 Thierstoff) als bei gereinigter Potasche (12 bis 18 Gwthle.). Die Schwärze ist bei Blaukali weit reicher an Kieselerde (6 bis 8 Gwthle. auf 100 Thierstoff), als bei reiner Potasche (2 bis 4 Gwthle.). Ebenso verhält sich der Kaligehalt der Schwärze. Die Verschiedenheit der Thierstoffe macht in Bezug auf die Menge der letzteren keinen nennenswerthen Unterschied. Nur Schlappen machen ihrer grossen Unreinheit wegen eine Ausnahme und geben bei gereinigter Potasche ebensoviel Rückstand, als die anderen Thierstoffe bei Blaukali. — Die mit den Rohmaterialien in den Schmelzprocess eingeführte Kieselerde geht beim gewöhnlichen Gang der Arbeit, wo man also mit mehr oder weniger Blaukali schmilzt, fast alle in den unlöslichen Rückstand; beim Schmelzen mit reiner Potasche theilt sie sich und geht zu etwa gleichem Betrag theils in diesen Rückstand, theils in den zu Blaukali zu verarbeitenden Ueberschuss von Potasche.

7. Für den Verbrauch an Rohmaterial berechneten sich bei den angestellten Schmelzversuchen aus dem Gewicht der Schmelze und aus den Analysen dieser, des Blaukalis und der Schwärzen folgende genäherte Werthe, wobei der Betrag des verbrauchten Alkalis als wasserfreie Potasche berechnet ist:

Betrag der
Schwärze.Verbrauch
an Roh-
material.

